**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Viviane Santos Rocha

# Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x

Rio de Janeiro

2013

Viviane Santos Rocha

# Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

R672 Rocha, Viviane Santos.
Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x / Viviane Santos Rocha. - 2013.
87fl.: il.

Orientador: José Brant de Campos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Mecânica. 2. Aço inoxidável – Dissertações. 2. Juntas (Engenharia) - Dissertações. I. Campos, José Brant de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 621.791.052-034.14

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura Data

Viviane Santos Rocha

**Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Data da Aprovação: 10 de junho de 2013.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. José Brant de Campus (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof[a]. Dr[a]. Marília Garcia Diniz

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez

Pontifícia Universidade Católica - PUC-RIO

Rio de Janeiro

2013

## DEDICATÓRIA

**Aos meus pais pelo constante incentivo aos estudos. E pelo maior exemplo de garra, honestidade e perseverança em tudo na vida. Pela bondade e amor incondicional que tive o privilégio de ter recebido.**

## AGRADECIMENTOS

A minha família pelo grande apoio, incentivo e compreensão pelos momentos de ausência durante a pesquisa, especialmente meus pais.

Ao meu orientador José Brant por toda dedicação e contribuição para minha formação e pela finalização desse trabalho.

Aos amigos André Rocha Pimenta e Débora Francielle Dias, por terem contribuído de forma tão presente para a conclusão desse trabalho.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a conclusão desse trabalho.

# RESUMO

ROCHA, Viviane Santos. **Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x**. 2013. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

O aço inoxidável hiperduplex possui alta resistência a corrosão por pite em ambientes contendo cloretos, quando comparado a outros aços inoxidáveis comercialmente conhecidos. Possui boas propriedades mecânicas, com limite de escoamento superior a 700MPa e limite de resistência a tração em torno de 1000MPa. Essas propriedades o tornam muito atrativos para aplicações em ambientes contendo cloretos, e por isso tem tido destaque na indústria de óleo e gás, refinarias, plataformas offshore, etc. A liga hiperduplex é composta por uma estrutura bifásica, contendo proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita. Esse material possui boa soldabilidade, mas por ser termodinamicamente metaestável, em altas temperaturas pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas não desejáveis, o que resulta em perda de propriedades mecânicas e diminuição da resistência a corrosão. A fase sigma tem sido fortemente estudada, pois é comum sua precipitação nos aços inoxidáveis da família duplex durante o procedimento de soldagem se este não for muito bem controlado. A fase sigma precipita preferencialmente na fase ferrítica, devido a maior concentração de Cr e Mo, que são os elementos formadores da fase. A resistência a corrosão é reduzida e as propriedades mecânicas do material são alteradas o tornando frágil devido a presença da fase sigma. É formada entre 600ºC e 1000ºC e possui uma estrutura tetragonal complexa. O objetivo do trabalho foi identificar a possível presença da fase sigma na junta soldada do aço inoxidável hiperduplex SAF 2707 HD (UNS S32707) pelo processo TIG autógeno manual através da difração de raios-x. Nessa pesquisa, foram analisadas uma junta soldada do material pelo processo TIG autógeno manual com arco pulsado. Complementando o estudo foram analisadas seis amostras do aço inoxidável superduplex, sendo que cinco amostras sofreram tratamento térmico para a proposital formação da fase sigma. O refinamento do resultado da difração das amostras foi feito utilizando o método de Rietveld no software Topas Academic versão 4.1. O resultado da amostra soldada de hiperduplex apresentou as fases austenita, ferrita e alguns prováveis óxidos. Os resultados das amostras de superduplex tratadas termicamente apresentaram a fase sigma, conforme esperado na pesquisa, e as fases austenita e ferrita.


Palavras-chave: Hiperduplex; Fase Sigma; Difração de Raios-X; Método de Rietveld.

## ABSTRACT

ROCHA, Viviane Santos. **Identification of sigma phase in a welded joint by TIG manual autogenous in an hiperduplex steel SAF2707 (UNS S32707) by x-ray diffraction**. 2013. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Hyperduplex stainless steel has high pitting corrosion resistance in chloride enviroments, when they were compared to other commercially stainless steel. It has good mechanical properties, with yield strength exceeding 700MPa and tensile strength limit around 1000MPa. These properties make it very attractive for applications in chlorides environments, and for this reason had been emphasis on applications for oil and gas industry, refineries, offshore platforms, etc. The alloy hyperduplex is composed of a biphasic structure, containing approximately the same proportions of ferrite and austenite. This material has good weldability, but as it is thermodynamically metastable, at high temperatures can occur the precipitation of undesired intermetallic phases, resulting in loss of mechanical properties and reduced corrosion resistance. The sigma phase has been much investigated because their common precipitation in the different kinds of duplex stainless steels during the welding procedure if not well controlled. The sigma phase use to precipitate preferentially in the ferritic phase, because of the higher concentration of Cr and Mo, which are the elements of the phase formation. This phase reduces corrosion resistance and modify the mechanical properties making the material brittle. The sigma phase is formed between 600ºC and 1000ºC and has a tetragonal complex structure. The aim of this study is characterize the phases of an hyperduplex welded join SAF 2707 HD (UNS S32707) for TIG manual autogenous process and the cry size. In this research was analyzed an welded joint of the material for autogenous arc pulsed TIG manual. Complementing the study, six superduplex stainless steel samples were analyzed, and five of this were subjected to heat treatment for the purposeful sigma formation. The samples were analyxed for x-ray diffraction technique. The refinement results were done by Rietveld Method in Topas Academic 4.1 version software. The welded join of hyperduplex showed the austenite, ferrite and some probable oxides. The results of the heat treated samples of superduplex showed the sigma phase, as expected in this research, and the austenite and ferrite phases.


Keywords: Hyperduplex; Sigma Phase; X-Ray Diffraction; Rietveld Method.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Representação da microestrutura de um aço inoxidável duplex laminado. A fase clara é representativa da fase austenita e a fase escura é representativa da fase ferrita.....22

Figura 02: Gráfico Transformação X Tempo X Temperatura de precipitação de fases para o aço inoxidável duplex SAF 2205, solubilizado à 1050ºC.....30

Figura 03: Imagem da fase R revelada em uma junta soldada do aço inoxidável duplex obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....32

Figura 04: Imagem da fase π revelada em uma junta soldada do aço inoxidável duplex obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....33

Figura 05: Gráfico da solubilidade do nitrogênio em função da temperatura nas fases austenita e ferrita.....34

Figura 06: Imagem do nitreto de cromo precipitado em um aço inoxidável duplex obtida por microscopia de transmissão.....35

Figura 07: Imagem da fase χ precipitada em um aço inoxidável duplex obtida por microscopia de transmissão.....36

Figura 08: Estrutura de grão de um tubo de umbilical SAF 3207 HD com dimensão de 14,7 x 1,0 mm. Grãos coloridos (3,6 µm): austenita e grãos cinza (3,6 µm): ferrita.....40

Figura 09: Gráfico da variação do limite de escoamento do UNS S32707 (SAF 2707) em função da temperatura.....40

Figura 10: Variação do limite de resistência a tração do UNS S32707 (SAF 2707) em função da temperatura.....41

Figura 11: Curva da energia ao impacto do UNS S32707 (SAF2707) em amostras padrão 10x10mm para ensaio Charpy.....42

Figura 12: Difração de raios-x por um cristal. Demonstração da difração por planos paralelos de átomos separados por uma distância d.....47

Figura 13: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra soldada do Aço hiperduplex.....62

Figura 14: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750 sem tratamento térmico, analisada como recebida.....63

Figura 15: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750 com tratamento térmico à 800ºC.....64

Figura 16: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750 com tratamento térmico à 850ºC.....64

Figura 17: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750 com tratamento térmico à 900ºC.....65

Figura 18: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750 com tratamento térmico à 950ºC.....65

Figura 19: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750 com tratamento térmico à 1000ºC.....66

Figura 20: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, sem tratamento térmico.....66

Figura 21: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 800ºC.....67

Figura 22: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 850ºC.....67

Figura 23: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 900ºC.....68

Figura 24: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 950ºC.....68

Figura 25: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 1000ºC.....69

Figura 26: Comparação entre a concentração da fase sigma entre as técnicas de processamento digital de imagens (PDI) e difração de raios-x (DRX).....71

Figura 27: Comparação entre a concentração da fase sigma entre as técnicas de processamento digital de imagens (PDI) e difração de raios-x (DRX).....72

Figura 28: Godness of Fitting do ajuste pelo método de Rietveld.....74

Figura 29: Comparação entre a quantificação da fase sigma DRX X PDI das amostras de superduplex UNS S32750 seção longitudinal.....76

Figura 30: Comparação entre a quantificação da fase sigma DRX X PDI das amostras de superduplex UNS S32750 seção transversal.....77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Concentração dos elementos químicos dos aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex.....23

Tabela 02: Fases Intermetálicas possíveis de serem formadas nos aços inoxidáveis duplex.....29

Tabela 03: Quantificação da fase sigma das amostras de superduplex tratadas termicamente.....37

Tabela 04: Composição química do consumível, *filler* 27.9.5.L.....43

Tabela 05: Representação dos 14 reticulados de Bravais.....44

Tabela 06: Operações de simetria sobre os átomos que ocupam uma posição em uma rede cristalina.....45

Tabela 07 – Composição química do aço inoxidável hiperduplex UNS S32707, percentagens em peso (%).....57

Tabela 08 – Parâmetros de soldagem.....58

Tabela 09: Composição química do superduplex UNS S32750, percentagens em peso (%).....59

Tabela 10: Comparação da quantificação de fases da junta soldada do aço inoxidável hiperduplex pelos métodos da difração de raios-x com refinamento de Rietveld e Microscopia com processamento digital de imagens.....62

Tabela 11: Comparação da Quantificação das fases da amostra da junta soldada hiperduplex UNS S32707 com as amostras superduplex UNS S32750.....69

Tabela 12: Parâmetro GOF dos resultados.....72

Tabela 13: Rp e Rwp dos resultados.....74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| A | amperes |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AID | Aços inoxidáveis duplex |
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| AOD | argon oxygen descarburation |
| Ar | argônio |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| Br | Bromo |
| C | carbono |
| CCC | cúbica de corpo centrado |
| CFC | cúbica de face centrada |
| Cl | cloro |
| Co | cobalto |
| CPT | critical pitting temperature |
| Cr | cromo |
| $Cr_{23}C_6$ | carboneto de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ |
| $Cr_2N$ | nitreto de cromo do tipo $Cr_2N$ |
| $Cr_7C_3$ | carboneto de cromo do tipo $Cr_7C_3$ |
| $Cr_{eq}$ | cromo equivalente |
| CrN | nitreto de cromo do tipo CrN |
| Cu | cobre |
| DR-X | difração de raios-x |
| Ec | energia cinética |
| F | flúor |
| Fe | ferro |
| FeN | nitreto de ferro |
| G | fase G |
| GOF | goodness of fitting |
| GTAW | gas tungsten arc welding |
| H | hidrogênio |
| h | horas |

| | |
|---|---|
| I | iodo |
| ICSD | inorganic crystal structure database |
| HAZ | heat affected zone |
| Hz | hertz |
| J | Joule |
| kV | kilo volts |
| Lp | fator de Lorentz polarização |
| max | máximo |
| MB | metal de base |
| Min | minutos |
| mL | mililitros |
| mm | milímetros |
| Mn | manganês |
| Mo | molibdênio |
| MPa | Mega Pascal |
| MS | metal de solda |
| N | nitrogênio |
| NaOH | hidróxido de sódio |
| Ni | niquel |
| $Ni_{eq}$ | níquel equivalente |
| Ø | diâmetro |
| ºC | graus Celsius |
| P | fósforo |
| PDI | processamento digital de imagem |
| ppm | partículas por milhão |
| PREN | pitting resistance equivalent number |
| R | fase R |
| $R_B$ | R de Bragg |
| Rp | limite de escoamento |
| Rp0,2 | limite de escoamento a 0,2 de deformação |
| s | segundos |
| S | enxofre |
| Si | silício |
| T | temperatura |

| | |
|---|---|
| TIG | tungsten Inert Gas |
| TTT | transformação tempo temperatura |
| UERJ | Universidade do Estado do Rio de Janeiro |
| UNS | unified numbering system for metals and alloys |
| V | volts |
| VOD | vacuum oxygen descarburization |
| W | tungstênio |
| X | vezes (aumento em microscopia) |
| ZAC | zona afetada pelo calor |
| ZF | zona de fusão |
| ZTA | zona Termicamente Afetada |
| $\alpha$ | fase ferrita |
| $\alpha'$ | ferrita rica em cromo |
| $\theta$ | teta |
| $\chi$ | fase chi |
| $\gamma$ | fase austenita |
| $\sigma$ | fase sigma |
| $\pi$ | fase pi |
| $\lambda$ | comprimento de onda |
| $\lambda_{SWL}$ | comprimento de onda mínimo |
| % | percentual |
| > | maior |
| < | menor |
| ± | mais ou menos |
| ≥ | maior ou igual |
| ≤ | menor ou igual |
| °F | grau Fahrenheit |
| ºC | grau Celsius |
| µm | mícron |

**SUMÁRIO**


| | | |
|---|---|---|
| | **INTRODUÇÃO** | 19 |
| 1 | **REVISÃO BILIOGRÁFICA** | 21 |
| 1.1 | **Aços inoxidáveis bifásicos da família duplex (AID)** | 21 |
| 1.1.1 | Efeitos e Propriedades dos Elementos de Liga | 27 |
| 1.1.2 | Possíveis fases intermetálicas precipitadas nos AID | 27 |
| 1.1.2.1 | Fase G | 30 |
| 1.1.2.2 | Fase α' ou "Ferrita rica em cromo" | 31 |
| 1.1.2.3 | Carbetos | 31 |
| 1.1.2.4 | Fase R | 31 |
| 1.1.2.5 | Fase PI (π) | 32 |
| 1.1.2.6 | Nitretos de Cromo | 33 |
| 1.1.2.7 | Fase CHI (χ) | 35 |
| 1.1.2.8 | Fase Sigma (σ) | 36 |
| 1.1.3 | Identificação da Fase Sigma em amostras superduplex | 37 |
| 1.2 | **O aço inoxidável hiperduplex** | 39 |
| 1.3 | **A difração de raios-x** | 44 |
| 1.3.1 | Redes Cristalinas de Bravais | 44 |
| 1.3.2 | Willian Henry Bragg: A lei de Bragg | 46 |
| 1.3.3 | Análise Quantitativa | 49 |
| 1.3.4 | Determinação de parâmetros de célula unitária | 49 |
| 1.4 | **O Método de Rietveld – O refinamento de Rietveld** | 50 |
| 1.4.1 | O fator de Escala | 53 |
| 1.4.2 | Background | 53 |
| 1.4.3 | Fator de Estrutura | 53 |
| 1.4.4 | Orientação Preferencial | 54 |
| 1.4.5 | Critérios de Ajuste para o Refinamento | 54 |
| 1.4.6 | GOF, Godness of Fit | 55 |
| 2 | **MATERIAIS E MÉTODOS** | 57 |
| 2.1 | **O Hiperduplex** | 57 |
| 2.2 | **O processo de soldagem** | 58 |
| 2.3 | **O superduplex** | 58 |

2.4 **Análise pela difração de raios-x**.....59
2.5 **Refinamento dos resultados** .....60
3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**.....61
4 **CONCLUSÃO** .....78
**REFERÊNCIAS**.....80

## INTRODUÇÃO

Atualmente, devido a constante evolução de tecnologia e grande crescimento de diversos setores industriais, existe uma maior necessidade de desenvolvimento de materiais que atendam processos distintos e cada vez mais críticos. A cada dia aumenta a procura de materiais com menor peso, maior resistência mecânica e mais resistentes a corrosão em diversos campos de aplicação. Os aços inoxidáveis bifásicos da família duplex são divididos por suas variações de resistência a corrosão por pite e comumente chamados de duplex, superduplex e hiperduplex. O aço inoxidável hiperduplex, segundo o fabricante, têm atendido de forma mais satisfatória a necessidade da combinação de boa resistência a corrosão por pite e elevada resistência mecânica [1]. A resistência a corrosão por pite pde ser medida pela equação 01 do PREN, *pitting resistance equivalent number* ou resistência a corrosão por pite. O PREN é um número empírico calculado para comparar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis e possui valor numérico igual ou maior que 49 para os aços hiperduplex [1,2].

$$PREN = \%Cr + 3.3\% Mo + 16\% N \geq 49 \qquad (01)$$

O aço hiperduplex possui uma boa combinação de elevada resistência mecânica e à corrosão devido a sua estrutura bifásica, composta por aproximadamente 50% ferrita e 50% austenita (com variações de +/- 5%) e possui boas propriedades mecânicas, com limite de escoamento superior a 700MPa e limite de resistência a tração em torno de 1000MPa [3].

Devido a sua resistência a corrosão por pite em ambientes contendo cloretos, se comparados com outros aços comerciais, esse material tem tido destaque para aplicações com água do mar, muito comum na indústria petrolífera, como em refinarias e plataformas offshore [1,4].

Porém, o grande desafio do material consta na fabricação e nos tratamentos térmicos, pois trata-se de um material termodinamicamente meta-estável, o que significa que ao receber energia, como em um aporte térmico em um processo de soldagem, existe a possibilidade de precipitar fases deletérias para se tornar mais estável. A fase sigma, por ser uma fase fortemente responsável por significativas alterações das suas propriedades, foi o foco desse estudo. É comum sua

precipitação nos aços inoxidáveis da família duplex durante o procedimento de soldagem se este não for muito bem controlado [5].

A fase sigma se precipita preferencialmente na fase ferrítica, devido a maior concentração de Cr e Mo, que são os estabilizadores da fase, reduzindo sua resistência a corrosão e tornando o material frágil. A fase sigma pode ser formada entre 600ºC e 1000ºC dependendo da velocidade de resfriamento do material ou tempo de permanência na temperatura a que for submetido [6,7].

O aço inoxidável hiperduplex tem em sua composição química o cromo, o níquel e o molibdênio em maiores proporções, esses elementos químicos e suas concentrações influem diretamente nas suas propriedades. O cromo aumenta de forma significativa a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis da família duplex em geral, esse elemento é responsável pela formação de um filme passivo que protege o material contra a corrosão atmosférica. Para a formação desse filme é necessário no mínimo 10,5% em peso de cromo no aço. Esse elemento também contribui para a precipitação de fases, que podem fragilizar o material. O cromo é um elemento alfagênico, ou seja, estabilizador da fase ferrita (estrutura CCC, cúbica de corpo centrado). A adição de níquel na composição atrasa a formação de precipitados, e este é um elemento gamagênico, estabilizador da fase austenita (estrutura CFC) [8].

Atualmente um dos desafios tecnológicos é definir um processo de soldagem em que não se altere a estrutura bifásica, ou seja, que não forme nenhuma fase intermetálica. O objetivo deste trabalho foi a caracterização das fases presentes em uma junta soldada pelo processo TIG autógeno manual em um aço hiperduplex UNS S32707, através da técnica de difração de raios-x. Foi realizada a análise semi-quantitativa das fases presentes com o uso do Método de Rietveld. A confirmação da presença ou não da fase sigma no difratograma obtido da amostra soldada foi feita pela comparação com os difratogramas obtidos de amostras de um aço superduplex UNS S32750 tratadas termicamente em diferentes temperaturas para proposital precipitação da fase sigma. Também foram comparados os resultados da quantificação da fase sigma das amostras do aço superduplex com resultados obtidos pela técnica do processamento digital de imagens feita em uma pesquisa anterior [7].

# 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 – Aços inoxidáveis bifásicos da família duplex (AID)

Em 1909 foram publicados estudos sobre ligas ferro-cromo-níquel, classificados como martensíticos, ferríticos e austeníticos por sua estrutura [2]. Em 1912 o inglês Harry Brearly durante um estudo com uma liga de Fe-Cr (13%) verificou que a liga resistia a uma grande parte de reagentes utilizados em estudos metalográficos na época. Após seu estudo ele nomeou o aço de “stainless steel”. Na mesma época dois metalurgistas franceses publicaram vários estudos sobre as propriedades e estruturas de aços martensíticos contendo 13% de cromo e ferríticos contendo 17% de cromo [2].

Foram publicadas pesquisas sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex em 1927, mas somente a partir de 1930 esse aço se tornou comercial. No Brasil a utilização dos aços duplex ocorreu na década de 90 [2].

Existem registros que indicam que o primeiro aço inoxidável duplex foi produzido na Suécia em 1930 com ligas de cromo, níquel e molibdênio. A liga foi desenvolvida para aumentar a resistência à corrosão intergranular. O desenvolvimento do aço inoxidável duplex, com estrutura austenítica-ferrítica, teve sua patente registrada na França em 1936 [9].

Portanto, os registros, patente e comercialização desses novos aços inoxidáveis bifásicos da família duplex surgiram em lugares distintos.

Os aços inoxidáveis duplex, superduplex e o mais recentemente desenvolvido hiperduplex são ligas compostas de ferro cromo e níquel em sua composição química. Sua estrutura é composta por duas fases com proporções aproximadamente iguais de 50% de austenita e 50% de ferrita, variando em +/- 5% em cada fase.

Devido as suas boas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão localizada, como a corrosão por pite (comumente manifestada em ambientes marinhos por possuírem grandes concentrações de cloretos) os aços inoxidáveis da família duplex são muito utilizados na indústria. Esses aços possuem destaque em aplicações nas indústrias petroquímicas, químicas, refinarias, em plataformas e nos setores ligados a óleo e gás natural em geral, por serem segmentos industriais que possuem processos em meios agressivos, com elevadas temperaturas e fluidos de

processo contendo íons cloreto. Além da combinação de boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão, os aços inoxidáveis da família duplex tem um custo relativamente baixo quando comparados a outros materiais ditos de alta performance, como os aços inoxidáveis super austeníticos e ligas de níquel [1].

Os aços inoxidáveis duplex são obtidos pelo processo de solidificação em que ocorre a precipitação da austenita em uma matriz ferrítica, um exemplo de configuração é demonstrada na figura 01 [11,13].

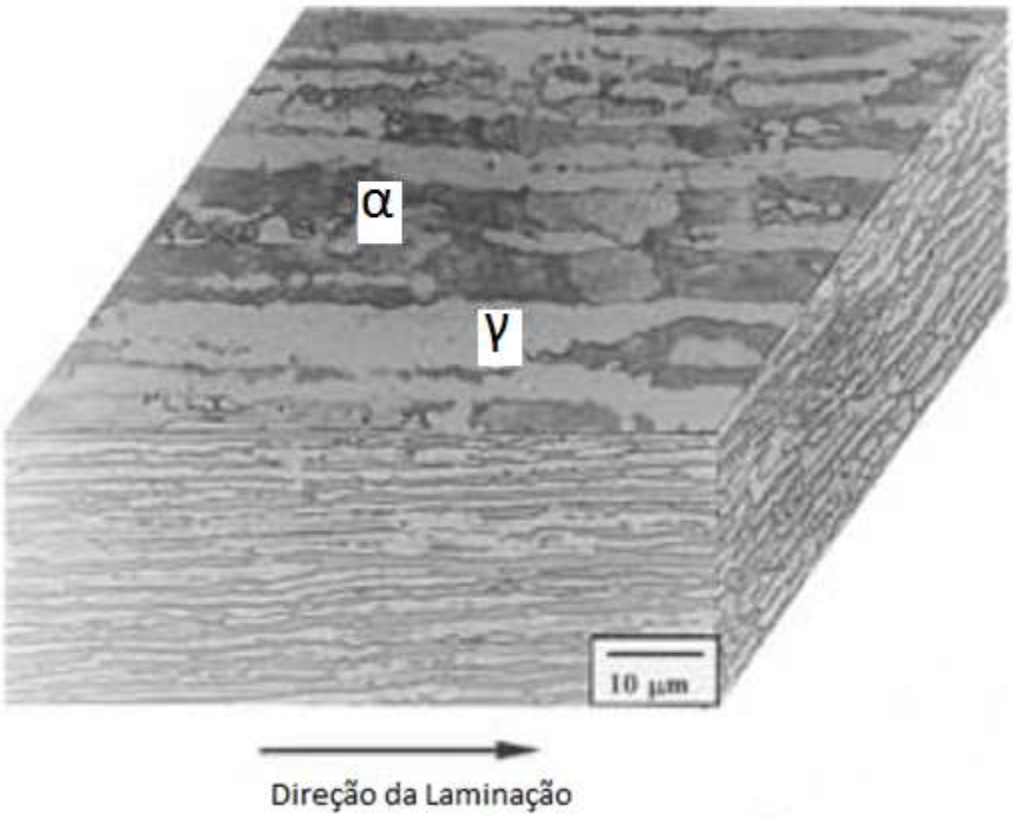



Figura 01: Representação da microestrutura de um aço inoxidável duplex laminado. A fase clara é representativa da fase austenita (γ) e a fase escura é representativa da fase ferrita (α) [13].

Os aços inoxidáveis da família duplex possuem sistemas termodinâmicos metaestáveis na fase sólida, o que significa que ao passar por tratamentos térmicos eles podem vir a precipitar fases indesejáveis durante a solidificação, no intuito de atingir uma condição mais estável termodinamicamente. Em altas temperaturas sua estrutura é estável, mas passa a ser metaestável em temperatura ambiente. Portanto, quando o material é submetido a algum trabalho em que ele receba

energia, a tendência natural do sistema é se modificar para uma condição mais estável, ou seja, de maior equilíbrio termodinâmico. Por isso, se as condições dos tratamentos térmicos ou de trabalho do material não forem bem balanceadas, eles podem precipitar fases que alteram sua estrutura bifásica original, resultando na perda do desempenho quanto à resistência a corrosão e resistência mecânica que lhes são atribuídos na condição bifásica ferrítica / austenítica [12].

As propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex podem ser atribuídas aos altos valores de alongamento da austenita combinado com o alto valor do limite de escoamento da ferrita. O alongamento mínimo desses aços é de aproximadamente 25% [12].

A fase ferrita, considerada a matriz, tem sua fase cristalina composta por células unitárias cúbicas de corpo centrado (CCC) e a fase austenita, que é a segunda fase que se precipita no estado sólido, tem suas células unitárias cúbicas de face centrada (CFC) [14,15].

Os aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex se diferenciam pela proporção de suas concentrações químicas compostas por cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio. Alguns desses elementos influenciam de forma direta a resistência a corrosão do material. A composição química dos aços duplex, superduplex e hiperduplex está demonstrada na tabela 01 [10,17,18].

Tabela 01: Concentração dos elementos químicos dos aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex [10,17,18].

| Material | Classe (SANDVIK) | Cr | Ni | Mo | N | Si | Mn | C (máx) | Outros |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Duplex UNS S31803 | SAF 2205 | 22 | 5 | 3,2 | 0,18 | 1,0 | 2,0 | 0,030 | Pmáx=0,030<br>Smáx=0,015 |
| Superduplex UNS S32750 | SAF 2507 | 25 | 7 | 4 | 0,3 | 0,8 | 1,2 | 0,030 | Pmáx=0,035<br>Smáx=0,015 |
| Hiperduplex UNS S32707 | SAF 2707 HD | 27 | 6,5 | 4,8 | 0,4 | 0,5 | 1,5 | 0,030 | P=0,035<br>Co=1,0<br>Smáx=0,010 |

Outra forma de diferenciar e qualificar os aços inoxidáveis da família duplex é quanto a sua resistência a corrosão por pite. É utilizada a fórmula do PREN para quantificar empiricamente essa propriedade [2,3].

O valor numérico do PREN para a qualificação dos aços inoxidáveis da família duplex varia diretamente com a proporção da composição química dos principais elementos desses materiais, ou seja, o cromo, o molibdênio e o nitrogênio. As equações 02 e 03 são formuladas para o cálculo do PREN equivalente dos aços superduplex e hiperduplex, respectivamente. Os elementos químicos na fórmula estão em peso percentual (%peso). Quanto maior o valor do PREN, maior será a resistência a corrosão por pite do material.

A resistência equivalente à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex varia de 35 a 42, enquanto a dos aços inoxidáveis superduplex fica entre 42 e 48 e dos aços hiperduplex, conforme já dito anteriormente, é igual ou maior a 49 [1,4].

$$42 \leq PREN = \%Cr + 3{,}3\%Mo + 16\%N < 48{,}0 \qquad (02)$$

$$PREN = \%Cr + 3{,}3\%Mo + 16\%N \geq 49{,}0 \qquad (03)$$

Esses materiais possuem valores de PREN iguais entre as suas fases, ferrita e austenita, para que não ocorra um processo de corrosão na fase mais frágil, ou seja, com menor PREN e menor resistência a corrosão consequentemente [1,2].

Segundo o fabricante, os elementos químicos das fases também são balanceados para garantir uma boa resistência ao impacto (tenacidade) e minimizar as chances de surgimento de fases frágeis durante o recozimento [1].

Os aços inoxidáveis hiperduplex possuem as propriedades dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, mas com uma resistência equivalente à corrosão por pite (PREN) maior, o que os faz serem teoricamente mais resistentes à corrosão por pite e consequentemente aos meios contendo cloretos, o que é uma condição primordial para o uso em plataformas *offshore* e refinarias, devido a necessidade de um material com boa resistência mecânica e à corrosão.

Outro parâmetro utilizado para medir a resistência à corrosão por pite do material é o CPT, *Critical Pitting Temperature*. Esse parâmetro é baseado na composição química do aço. O CPT indica em qual temperatura aparecem os

primeiros pontos de corrosão por pite. Quanto maior o CPT, maior será a resistência à corrosão por pite, já que a temperatura aumenta o potencial corrosivo do material. [19].

A solubilização dos aços da família duplex de forma controlada e bem feita é de extrema importância, devido a precipitação da fase sigma nessas ligas durante o tratamento térmico, essa fase deteriora as características mecânicas e de resistência a corrosão do material [11].

Os aços inoxidáveis duplex ou superduplex obtidos pelo processo de fundição que possuem espessura acima de 5 polegadas resfriam-se de forma muito lenta na solidificação, facilitando a precipitação da fase sigma em grandes proporções (acima de 15% em volume), o que não é desejável para sua microestrutura [2].

A composição química desses aços têm sido amplamente estudada e modificada para melhorar as suas propriedades de resistência a corrosão, usinabilidade e soldabilidade. As adições de nitrogênio na composição têm se mostrado uma solução eficaz para melhora da propriedade de resistência a corrosão por pite e soldabilidade.

As ligas de aços inoxidáveis duplex e superduplex são normalmente elaboradas em fornos de indução com desgaseificação a vácuo, ou em conversores do tipo AOD, *argon oxygen descarburization*. No processo de aciaria devem ser feitos diversos controles tais como: balanceamento microestrutural entre ferrita e austenita, cálculo da solubilidade do nitrogênio no metal líquido, ajustes matemático-microestrutural das características mecânicas, através de expressões empíricas e o ajuste da resistência a corrosão por pite. A adição de nitrogênio também deve ser muito bem controlada, pois esse elemento deve ficar na forma atômica no metal líquido e deve ser evitada a sua precipitação que compromete a integridade física do componente fundido, com o aparecimento de bolhas de gás ou formas combinadas como nitretos de cromo ($Cr_2N$ ou CrN) e nitretos de ferro (FeN). Todos esses ajustes tornam o processo difícil de ser realizado [11].

A microestrutura duplex pode ser obtida através do balanceamento dos elementos de liga e tratamento termomecânico. O balanceamento dos elementos de liga, tem como objetivo o controle dos elementos estabilizadores da austenita (níquel, carbono e nitrogênio) e da ferrita (cromo, molibdênio e silício) [21].

O efeito da composição química na microestrutura é controlado pelas concentrações dos elementos estabilizadores das fases. O Cromo equivalente ($C_r$

$_{equivalente}$) é o estabilizador da ferrita e o Níquel equivalente ($N_{i\ equivalente}$) é o estabilizador da austenita. As equações 05 e 06 calculam a influência dos elementos químicos no balanço microestrutural [22].

$$Cr_{eq.} = (\%)\ Cr + [(1,5).(\%)Si] + [(1,4).(\%)Mo] + (\%)Nb - 4,99] \qquad (05)$$

$$N_{i\ eq.} = (\%)Ni + [30.(\%)C] + [(0,5).(\%)Mn] + \{26[(\%)\ N - 0,02]\} + 2,7 \qquad (06)$$

A precipitação de fases intermetálicas é um forte fator para que o material perca suas propriedades, principalmente as propriedades de resistência à corrosão. Conforme já dito anteriormente uma das transformações microestruturais indesejáveis que pode ocorrer é a formação da fase sigma.

Além da fase sigma, outras fases também podem precipitar na microestrutura dessas ligas; tais como: fase "Chi" ($\chi$), fase "R", fase "G", Nitretos de Cromo com estequiometrias CrN e $Cr_2N$, carbetos complexos dos tipos: $M_{23}C_6$ e $M_7C_3$, dentre outros. Esses precipitados são formados durante a exposição ao calor [21].

Como os aços inoxidáveis da família duplex são termodinamicamente metaestáveis, sua microestrutura e consequentemente seu desempenho, podem ser afetados pelo processo de soldagem em que acontece um aporte térmico que cede energia ao material. Para a microestrutura não ser alterada ou modificada, os metais de adição, quando existirem, devem ser bem controlados e especificados para evitar a formação de fases intermetálicas indesejáveis. Como é fundamental manter a microestrutura desses materiais balanceada e evitar a precipitação de fases indesejáveis, os parâmetros de soldagem e os possíveis metais de adição devem ser minunciosamente especificados e controlados. Caso haja mudança microestrutural no material soldado ou na junta soldada, a perda de suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão podem ser significativas. A microestrutura do metal base, com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita poderá ser afetada pelo aquecimento no procedimento de soldagem e se houver alguma mudança na microestrutura, as propriedades de resistência mecânica e a corrosão do material poderão sofrer reduções significativas [5,21,23].

Os parâmetros de soldagem dos aços inoxidáveis da família duplex devem ser, portanto, minunciosamente controlados para que se tenha a menor influência possível nas propriedades do material, visto que possui essencialmente uma estrutura bifásica austenita-ferrita.

### 1.1.1 – Efeitos e Propriedades dos Elementos de Liga

O cromo é responsável pela formação do filme passivo que protege os AID (aços inoxidáveis duplex) contra a corrosão atmosférica. Para a formação desse filme passivado, é necessário 10,5% em peso de cromo no aço. Os aços inoxidáveis, em geral, possuem pelo menos 18% de cromo, os aços inoxidáveis duplex possuem pelo menos 22%, os superduplex possuem 25% e os aços inoxidáveis hiperduplex possuem 27% de cromo [8].

O cromo aumenta de forma significativa a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis duplex, mas para adição desse elemento químico na composição desse material é necessário aumentar o teor de níquel, para que se mantenha a estrutura austenita-ferrita [8].

O cromo é responsável também pela resistência a corrosão em elevadas temperaturas e aumenta a resistência a corrosão por pite do material, entretanto é o elemento que promove a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis que aumenta a tendência a fragilização [8].

O molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis duplex, mas o aumento no teor desse elemento pode prejudicar as propriedades mecânicas do material. O molibdênio é um elemento alfagênico, assim como o cromo e também é estabilizador da ferrita. Sua composição nos aços inoxidáveis duplex é no mínimo 3%, nos superduplex é 4% e possui no mínimo 5% (em peso) nos aços inoxidáveis hiperduplex. Esse elemento também aumenta a tendência a fragilização, aumenta a resistência a tração e a dureza [9].

O níquel é um elemento estabilizador da austenita, os aços inoxidáveis hiperduplex possuem 6,5% de níquel na sua composição e os duplex e superduplex possuem 5,5% e 7,0%, respectivamente. A adição de níquel na composição atrasa a formação de precipitados. O níquel também aumenta a tenacidade (resistência ao impacto) do material. A alteração do teor de níquel altera a microestrutura do material [9].

O nitrogênio é estabilizador da austenita e aumenta a resistência a corrosão por pite e corrosão por fresta dos aços inoxidáveis duplex. É um elemento de liga primordial, pois age em conjunto com o cromo e o molibdênio para aumentar a resistência a corrosão por pite. O nitrogênio influencia fortemente a estabilidade do material em altas temperaturas, em particular na zona termicamente afetada nos processos de soldagem [24]. O nitrogênio diminui a formação de fases intermetálicas que se formam em altas temperaturas como a fase sigma, por exemplo. Aumenta a dureza e a resistência mecânica [3,25,26].

O manganês, também presente na composição dos aços duplex, superduplex e hiperduplex, em diferentes concentrações (tabela 01) é um elemento estabilizador da austenita e aumenta a solubilidade do nitrogênio. Associado ao níquel, o manganês aumenta a resistência mecânica dos aços. Sua função principal é anular o efeito das impurezas perniciosas nos aços [14].

### 1.1.2 – Possíveis fases intermetálicas precipitadas nos AID.

Devido a composição química dos aços inoxidáveis duplex, a maioria das fases de possível precipitação são ricas em cromo e molibdênio, o que causa o empobrecimento da matriz desses elementos resultando em uma maior facilidade em ocorrer a corrosão, principalmente a localizada. Alguns exemplos dessas possíveis fases estão relacionadas na tabela 02.

A grande quantidade de elementos de liga dos aços inoxidáveis duplex juntamente com sua matriz ferrítica favorece a formação de fases não desejáveis que se formam em temperaturas entre 300ºC a 1100ºC. Devido a essa condição de restrição de aplicação em altas temperaturas, os aços inoxidáveis duplex tem aplicação em até 280ºC e onde há partes soldadas até 250ºC [22,23].

A precipitação de fases também acarreta na redução da resistência mecânica e ao impacto do material, que se tornam mais frágeis, ou seja, eles diminuem a tenacidade. O material também se torna mais duro, o que consequentemente aumenta a sua resistência a tração.

O gráfico da figura 02 representa o diagrama TTT (transformação-tempo-temperatura) do aço inoxidável duplex SAF 2205, com as possíveis fases deletérias representadas [12].

Tabela 02: Fases Intermetálicas possíveis de serem formadas nos aços inoxidáveis duplex [28].

| Fase Precipitada | Fórmula Química | Parâmetros de Rede | Estrutura Cristalina (Grupo Espacial) | Intervalo de Temperatura em que ocorre (ºC) |
|---|---|---|---|---|
| α' (α rica em cromo) | _ | a=2,87-2,89 | CCC (I4/m32/m) | 350ºC à 750ºC |
| σ (a mais comum) | Fe-Cr | a=8,799-8,828 c=4,544-4,597 | Tetragonal ($P4_2/mnm$) | 650ºC a 1000ºC |
| Nitreto de Cromo | $Cr_2N$ | a=4,750-4,796 c=4,429-4,470 | Romboédrica (P31m) | 550ºC a 1000ºC |
| χ | $Fe_{18}Cr_6Mo_5$ | a=8,862-8,920 | CCC (I43m) | 400ºC a 950ºC |
| R | $Fe_{28}$-$Cr_{13}$-$Mo_{12}$ | a=10,937 c=19,346 | Romboédrica (R3) | 550ºC a 800ºC |
| π | $Mo_{13}Fe_7N_4$ | a = 6,47 | Cúbica Prim. ($P4_132$) | 500ºC a 600ºC |
| Carbeto $M_7C_3$ | $M_7C_3$ | a=4,52 b=6,99 c=12,11 | Ortorrômbica (Pnma) | 950ºC a 1100ºC |
| Carbeto $M_{23}C_6$ | $M_{23}C_6$ | a=10,56-10,68 | CFC (Fm3m) | 550ºC a 900ºC |
| G | _ | a=10,9-11,6 | Cúbica (Fm3m) | 300ºC a 500ºC |

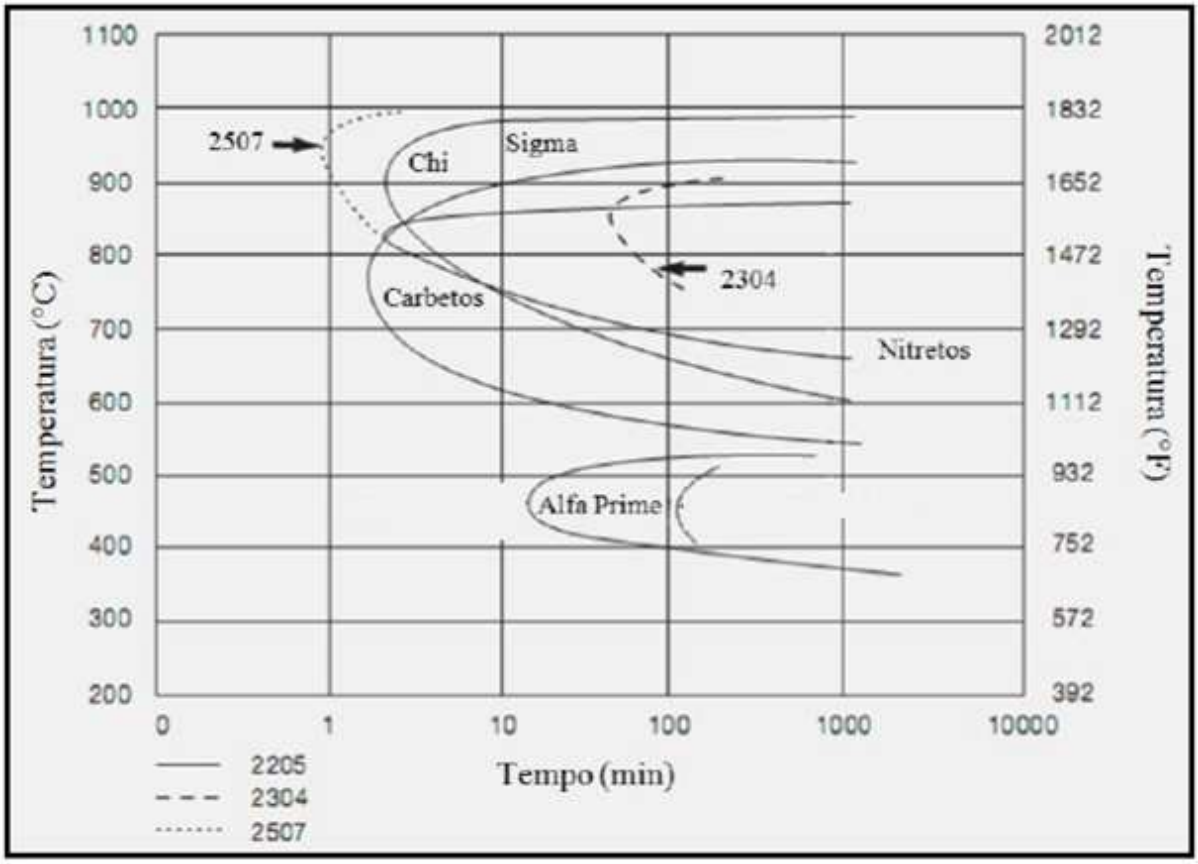



Figura 02: Gráfico Transformação X Tempo X Temperatura de precipitação de fases para o aço inoxidável duplex SAF 2205, solubilizado à 1050ºC, adaptado de [9].

O aparecimento dessas fases deletérias, varia também de acordo com o trabalho ao qual o material é submetido, ao seu processo de fabricação ou se foi submetido a algum tratamento térmico. A seguir, algumas características de algumas das possíveis fases precipitadas nos aços inoxidáveis da família duplex serão abordadas [12].

1.1.2.1 - Fase G

A fase G surge em temperaturas entre 300ºC e 500ºC, ela possui uma composição química baseada em níquel, silício e uma maior parte de molibdênio. Essa fase precipita de forma aproximadamente uniforme dentro dos grãos ferríticos. A fase G precipita preferencialmente nas discordâncias e interfaces da austenita com a ferrita [28].

1.1.2.2 - Fase α’ ou “Ferrita rica em cromo”

É uma fase estável formada entre 350ºC e 750ºC durante o envelhecimento. Essa fase precipita na fase ferrítica e acarreta o endurecimento, fragilização e perda da tenacidade nesta fase. Como são necessários longos períodos de tempo para a precipitação dessa fase, não é comum o seu aparecimento. A temperatura limite superior de trabalho do material é também limitada devido ao surgimento dessa fase [12,25,29].

1.1.2.3 – Carbetos

Os carbetos de cromo surgem nos contornos de grão entre as fases ferrita e austenita, entre as fases ferrita e ferrita e em alguns casos também se formam entre as fases austenita e austenita. Normalmente eles precipitam em torno de 950ºC e 1050ºC, e em alguns casos podem precipitar em temperaturas abaixo de 950ºC, variando de acordo com a composição química dos aços inoxidáveis da família duplex. Como a quantidade de carbono presente nos aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex tem sido reduzida (abaixo de 0.03%), não tem sido reportadas presenças de precipitados deste tipo em quantidades significativas durante a fabricação do material [8,12].

1.1.2.4 - Fase R

A fase R é caracterizada por ser rica em molibdênio. Em uma recente pesquisa com uma junta soldada de composição 22Cr-8Ni-3Mo a fase R foi encontrada com a composição aproximada de 30%Fe, 25%Cr, 6%Ni, 35%Mo e 4%Si. Possui estrutura hexagonal e sua célula unitária tem 159 átomos. Sua precipitação ocorre entre 550ºC e 800ºC e pode ocorrer intergranularmente e intragranularmente. Diminui fortemente a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex [12,30]. A figura 03 apresenta a microestrutura da junta soldada onde a fase R foi precipitada em ambos os casos, intergranularmente e intragranularmente [12].

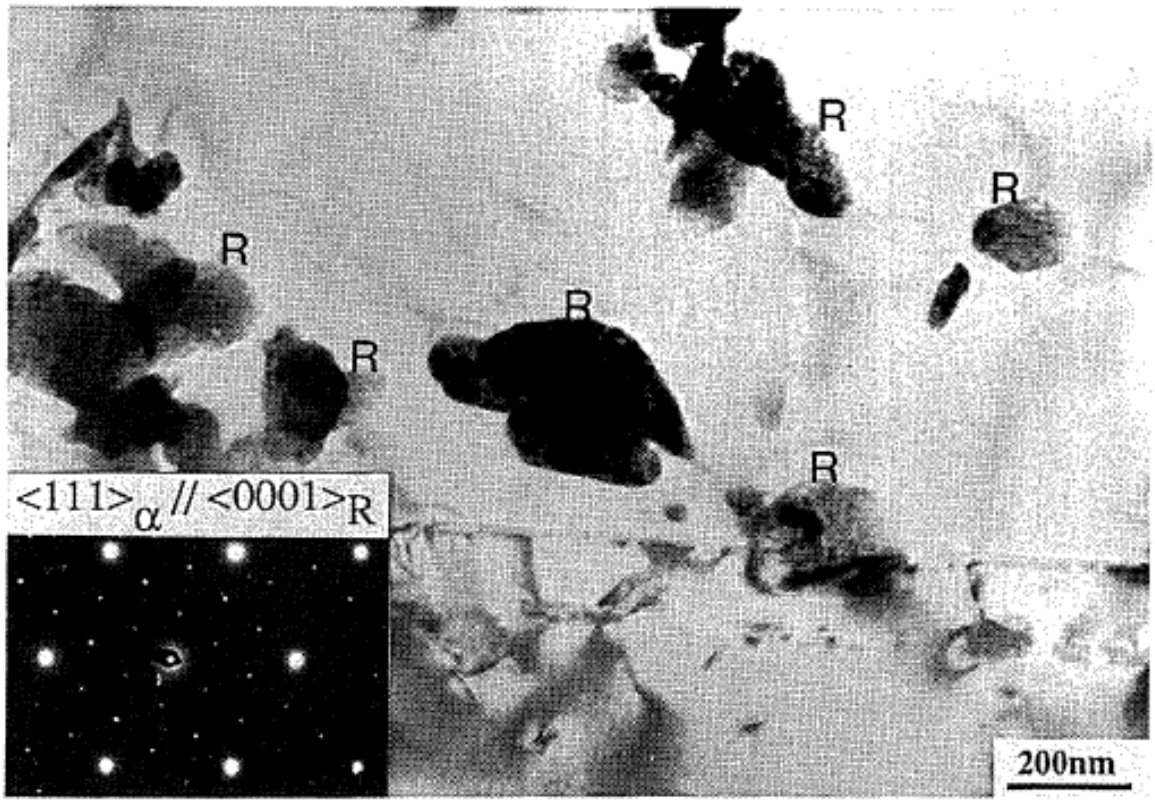



Figura 03: Imagem da fase R revelada em uma junta soldada do aço inoxidável duplex obtida por microscopia eletrônica de transmissão [12].

1.1.2.5 - Fase PI (π)

A fase π foi descoberta em 1991 em uma junta soldada do aço inoxidável duplex. A fase possui estrutura cristalina cúbica é rica em molibdênio e diminui a resistência a corrosão e a tenacidade do material [12,30]. A figura 04 apresenta a fase π em uma junta soldada do aço duplex tratada termicamente à 600ºC.

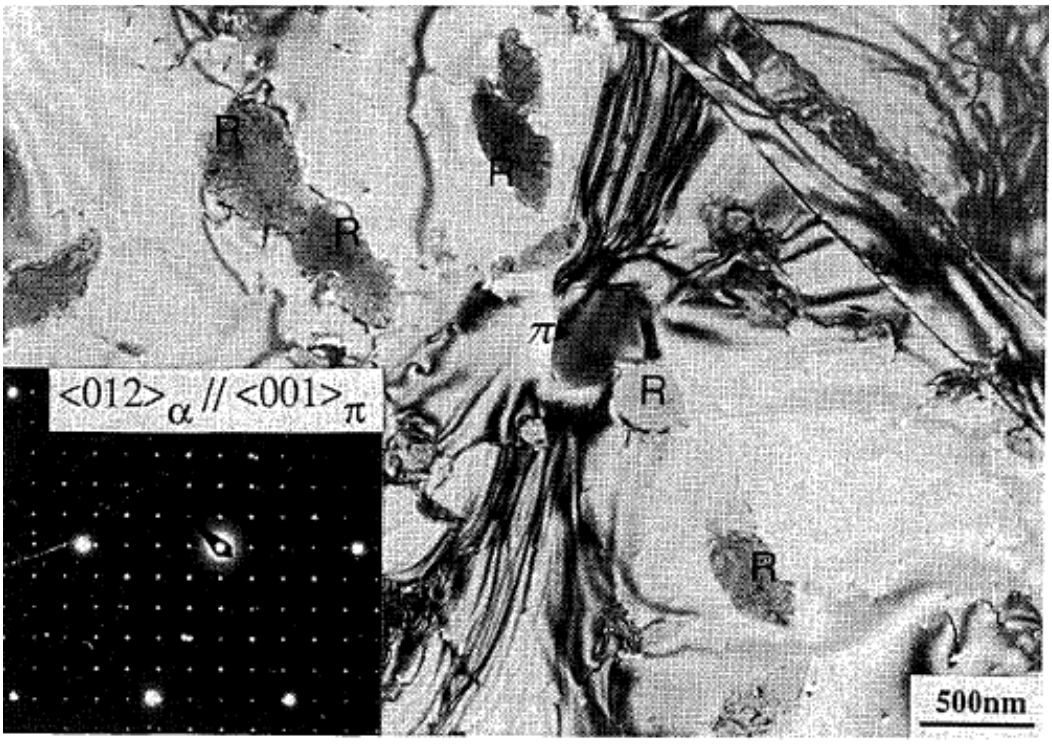



Figura 04: Imagem da fase π revelada em uma junta soldada do aço inoxidável duplex obtida por microscopia eletrônica de transmissão [12].

1.1.2.6 - Nitretos de Cromo

Devido o aumento da concentração de nitrogênio na composição química dos aços inoxidáveis bifásicos da família duplex é possível a precipitação dos nitretos de cromo nesses materiais. Como o nitrogênio, que faz parte de sua composição química, possui grande solubilidade na austenita e também por este elemento ser estabilizador da fase austenita, os aços inoxidáveis superduplex não apresentam quantidades significativas de nitreto de cromo. Os nitretos de cromo surgem por nucleação nas discordâncias, contornos de grão, interfaces e nas inclusões, mas também ocorre intragranularmente.

A precipitação dos nitretos de cromo diminui a resistência à corrosão, favorecendo a corrosão localizada ao redor dos precipitados devido ao empobrecimento do cromo nas fases originais. A tenacidade do material, assim como a resistência a corrosão, diminui com esse precipitado [28]. O gráfico da figura 05 apresenta a variação da solubilidade do nitrogênio com a temperatura nas fases originais dos aços duplex [31].

Pode-se notar que a solubilidade do nitrogênio tanto na fase austenita quanto na fase ferrita é a mesma em torno de 1250ºC.

Um exemplo do $Cr_2N$ precipitado no aço inoxidável duplex é apresentado pela imagem na figura 06 [12].

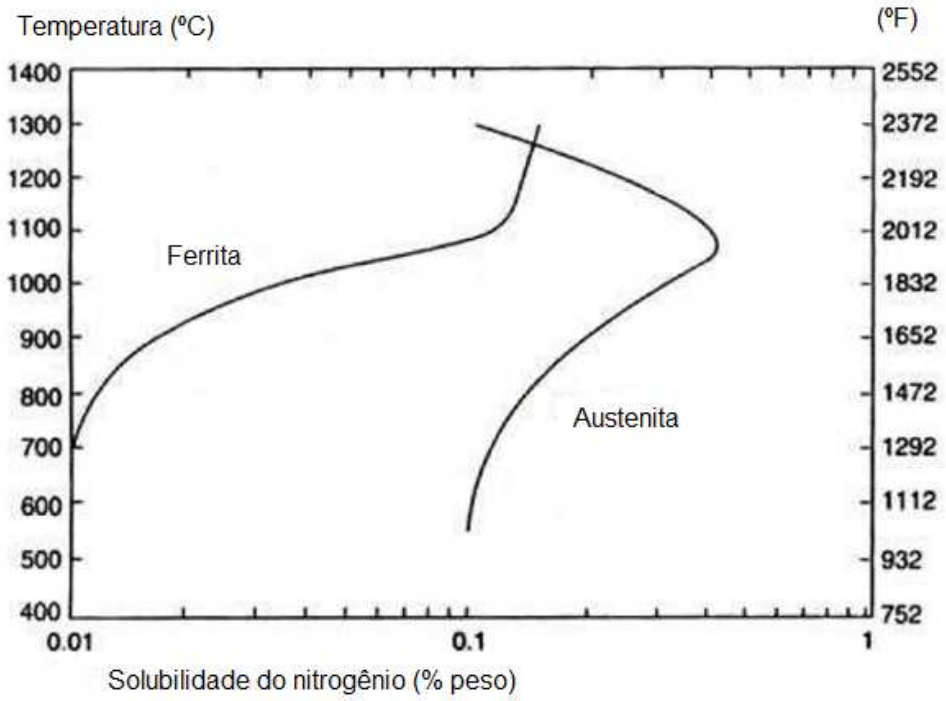



Figura 05: Gráfico da solubilidade do nitrogênio em função da temperatura nas fases austenita e ferrita [31].

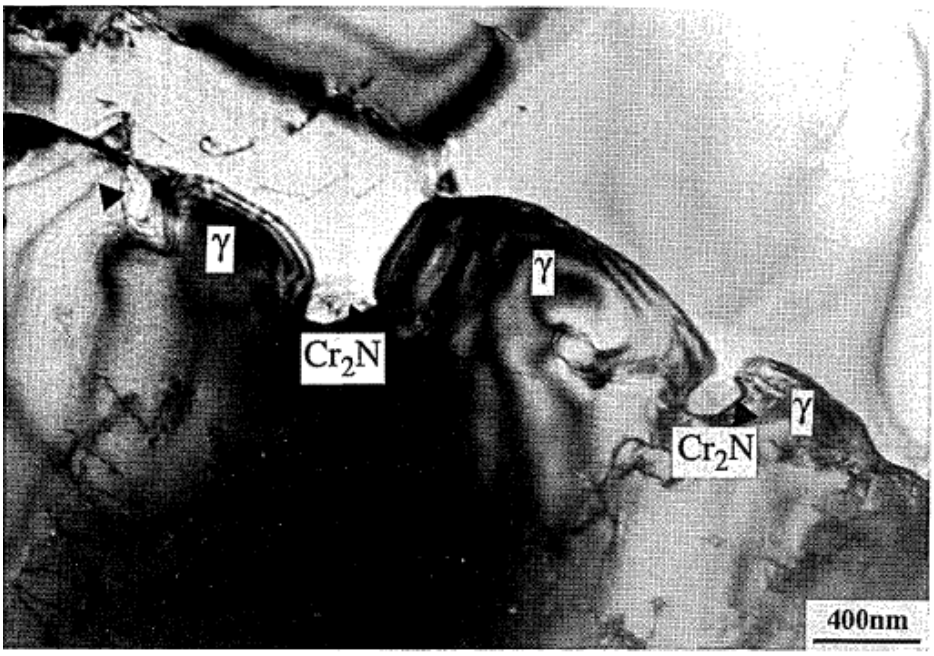



Figura 06: Imagem do nitreto de cromo precipitado em um aço inoxidável duplex obtida por microscopia de transmissão [12].

1.1.2.7 - Fase CHI (χ)

A fase Chi concorre com a fase sigma, se forma entre 600ºC e 975ºC em quantidades menores que a fase sigma e se forma mais rápido do que a fase sigma, mas para longos tempos de exposição essa fase se decompõe na sigma, ou seja a fase “chi” facilita a precipitação da fase sigma. Possui um alto teor de cromo e molibdênio o que reduz a resistência a corrosão e as propriedades mecânicas do material, devido ao empobrecimento desses elementos das fases presentes no material [12,27,30]. A fase χ pode ser revelada na microscopia eletrônica de transmissão, e é demonstrada na figura 07.

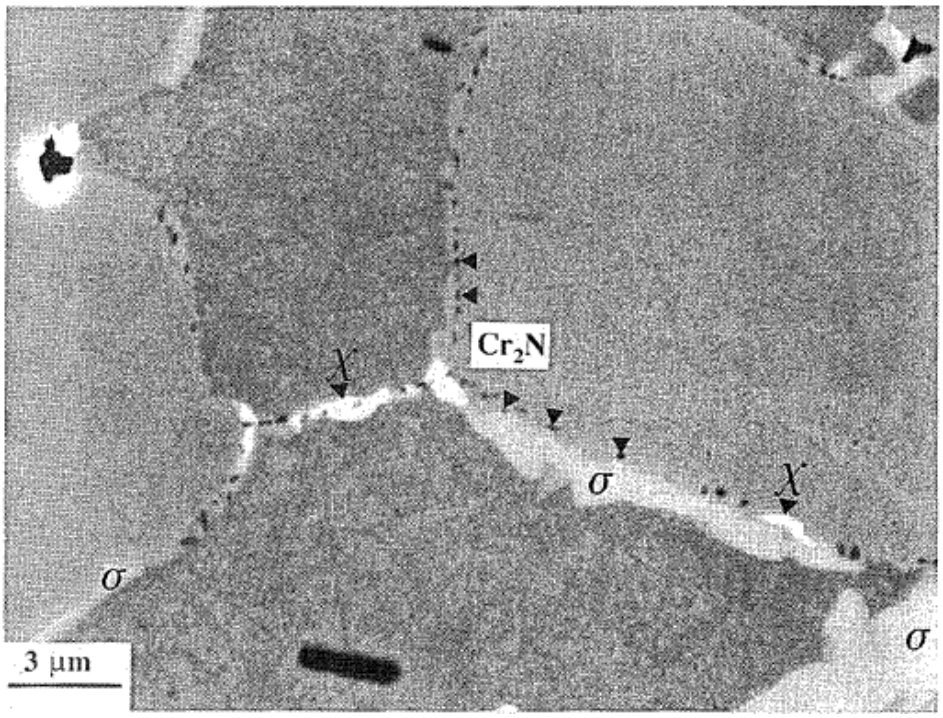



Figura 07: Imagem da fase χ precipitada em um aço inoxidável duplex obtida por microscopia de transmissão [12].

1.1.2.8 - Fase Sigma (σ)

A fase sigma possui estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula unitária. A fase sigma é não magnética em temperatura ambiente, possui elevada dureza e é frágil na temperatura ambiente [32, 33]. A fase sigma precipita entre 600ºC e 1000ºC, dependendo da composição química do material e tempo de exposição. A fase precipita preferencialmente na fase ferrítica, devido a sua maior concentração de Cr e Mo que são elementos formadores da fase sigma. A reação ocorre por nucleação e crescimento preferencialmente nos contornos de grão ferríticos e nas interfaces austenita / ferrita, nesse caso o crescimento é em direção ao interior da fase ferrita [12,34,36].

A precipitação da fase sigma diminui a resistência a corrosão, devido ao empobrecimento do cromo na fase ferrítica e pode aumentar a velocidade de propagação do processo corrosivo em um aço inoxidável duplex em até 8 vezes. O material se torna mais frágil, diminui sua ductilidade e tenacidade.

Durante a precipitação da fase sigma, quanto maior a temperatura, mais lenta será a cinética de precipitação e consequentemente terá menores frações volumétricas [36,37].

A fase sigma pode ser precipitada em procedimentos de soldagem, dependendo do gradiente térmico empregado. Sua formação se dá toda vez em que o material é exposto a temperaturas consideradas críticas (entre 600 e 975ºC), por isso deve ser bem controlado o tempo de exposição a altas temperaturas nos processos de soldagem [6,8,34].

### 1.1.3 – Identificação da fase sigma em amostras do aço inoxidável superduplex

Em recente pesquisa, foi feita a identificação e a quantificação da fase sigma por análise e processamento digital de imagens. Em 6 amostras do aço inoxidável superduplex UNS S32750. Uma amostra foi analisada como recebida e cinco foram tratadas termicamente às temperaturas de 800ºC, 850ºC, 900ºC, 950ºC e 1000ºC. O tratamento térmico consistiu na manutenção das amostras sob as respectivas temperaturas por 30 minutos e no resfriamento das mesmas em água. Foram obtidas e analisadas 20 imagens da microestrutura de regiões aleatórias no programa ImLab, de cada uma das amostras. A tabela 03 apresenta os resultados obtidos na pesquisa [7].

Tabela 03: Quantificação da fase sigma por processamento digital de imagens de amostras de superduplex tratadas termicamente [7].

| Amostra | Proporção da fase sigma (%) | Desvio padrão (%) |
|---|---|---|
| Tratada à 800ºC | 7,0 | 0,018 |
| Tratada à 850ºC | 20,6 | 0,030 |
| Tratada à 900ºC | 25,3 | 0,025 |
| Tratada à 950ºC | 20,1 | 0,027 |
| Tratada à 1000ºC | 8,3 | 0,017 |

Os resultados da pesquisa demonstraram a precipitação da fase sigma em todas as temperaturas de tratamento térmico, sendo que em 900º houve uma maior precipitação da fase. Entretanto, não foi feita quantificação das fases ferrita e austenita, por isso não se pode avaliar a proporção de cada uma destas fases.

## 1.2 – O aço inoxidável hiperduplex

Em resposta à crescente necessidade de materiais de alto desempenho em meios cada vez mais agressivos com condições cada vez mais críticas, como os ambientes marinhos submarinos e em processos químicos em contato com ácidos, foi desenvolvido o hiperduplex, uma patente recente [4,18,42].

Os aços inoxidáveis hiperduplex surgiram em torno de 2003 e foram desenvolvidos pela SANDVIK, uma companhia sueca que desenvolve tecnologia de materiais, para atender a crescente necessidade de um material que atenda de forma satisfatória ambientes agressivos contendo cloretos, com elevada resistência mecânica e elevada resistência a corrosão.

Existem dois tipos de aços inoxidáveis hiperduplex, o SAF 3207 HD, desenvolvido para tubulações especiais submarinas de plataformas de petróleo *offshore*, denominadas umbilicais [38], e o hiperduplex de nomenclatura comercial SAF 2707 HD e identificado pela Unifed Numbering System como UNS S32707 [18,38,39].

Os aços inoxidáveis hiperduplex possuem microestrutura composta por duas fases bem balanceadas, com proporções aproximadamente iguais de 50% austenita e 50% ferrita. A figura 08 apresenta a estrutura de grãos do aço inoxidável hiperduplex SAF 3207 HD. Segundo o fabricante, suas propriedades mecânicas são consideradas elevadas, quando comparadas a outros aços inoxidáveis. Possuem alongamento mínimo de 25%, limite de escoamento superior a 700 MPa e alcança até 1000 MPa, elevada dureza e limite de resistência a ruptura em torno de 1000MPa [1]. Essas propriedades do hiperduplex se mantém até temperaturas em torno de 300ºC. As figuras 09 e 10 apresentam respectivamente, os gráficos do limite de escoamento X temperatura e limite de resistência a tração X temperatura para o aço UNS S32707, medido em tubos de trocador de calor com espessura máxima de 4mm em uma faixa de temperatura de 20ºC a 300ºC [1].

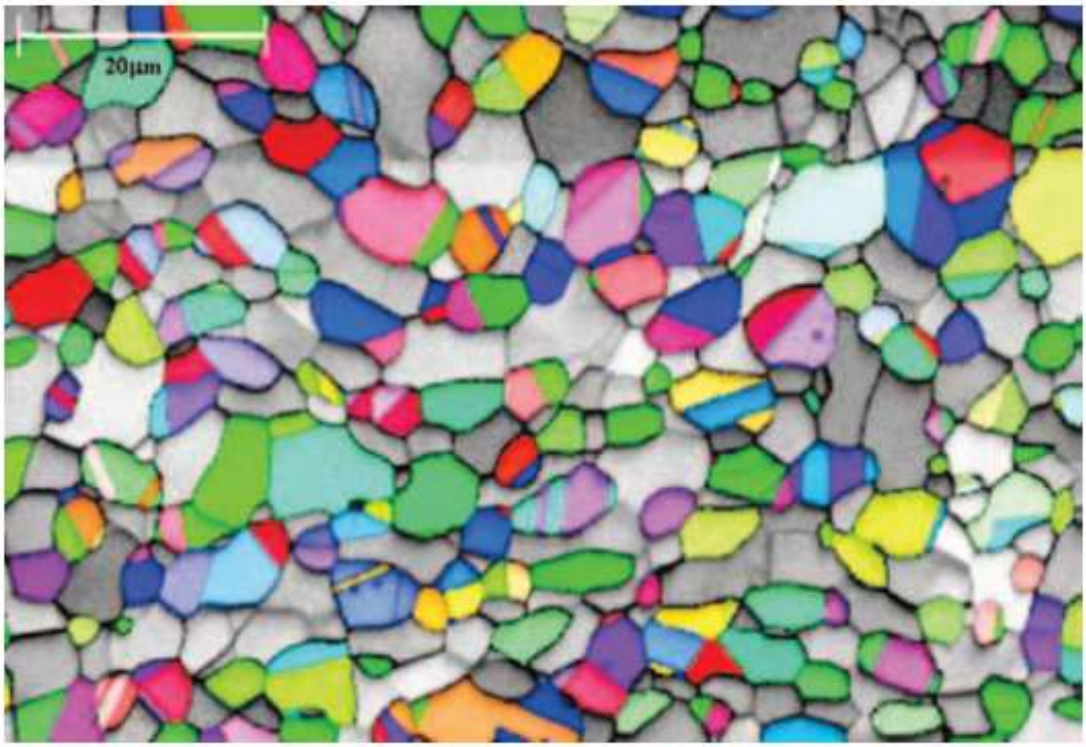



Figura 08: Estrutura de grão de um tubo de umbilical SAF 3207 HD com dimensão de 14,7 x 1,0 mm. Grãos coloridos (3,6 µm): austenita e grãos cinza (3,6 µm): ferrita [38].

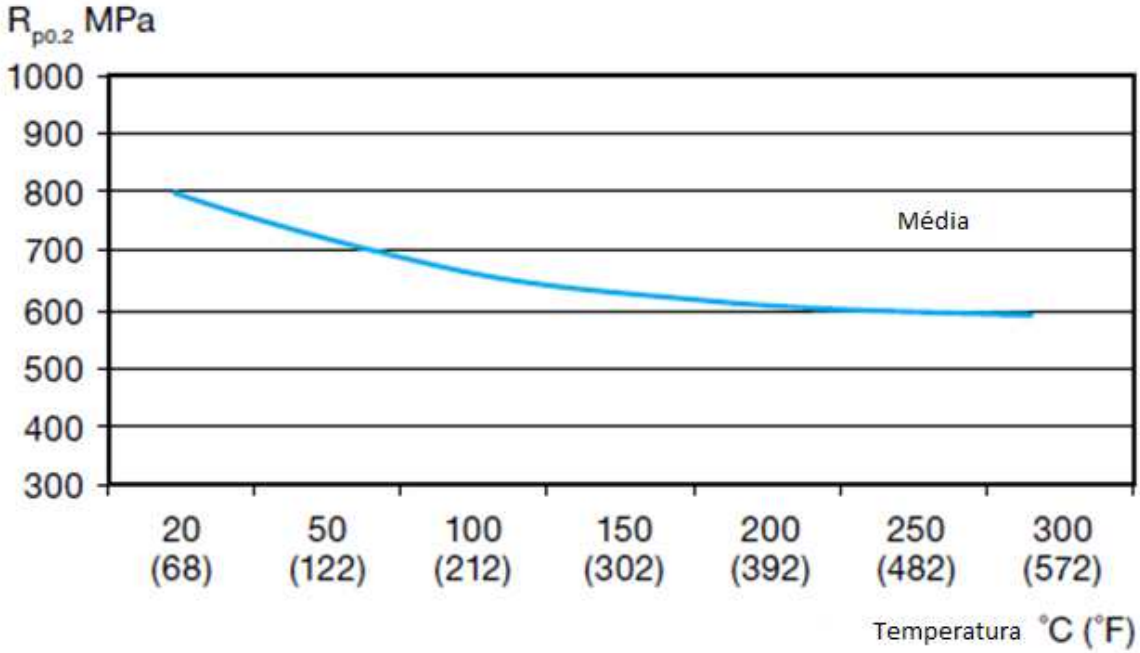



Figura 09: Gráfico da variação do limite de escoamento do UNS S32707 (SAF 2707) em função da temperatura [1].

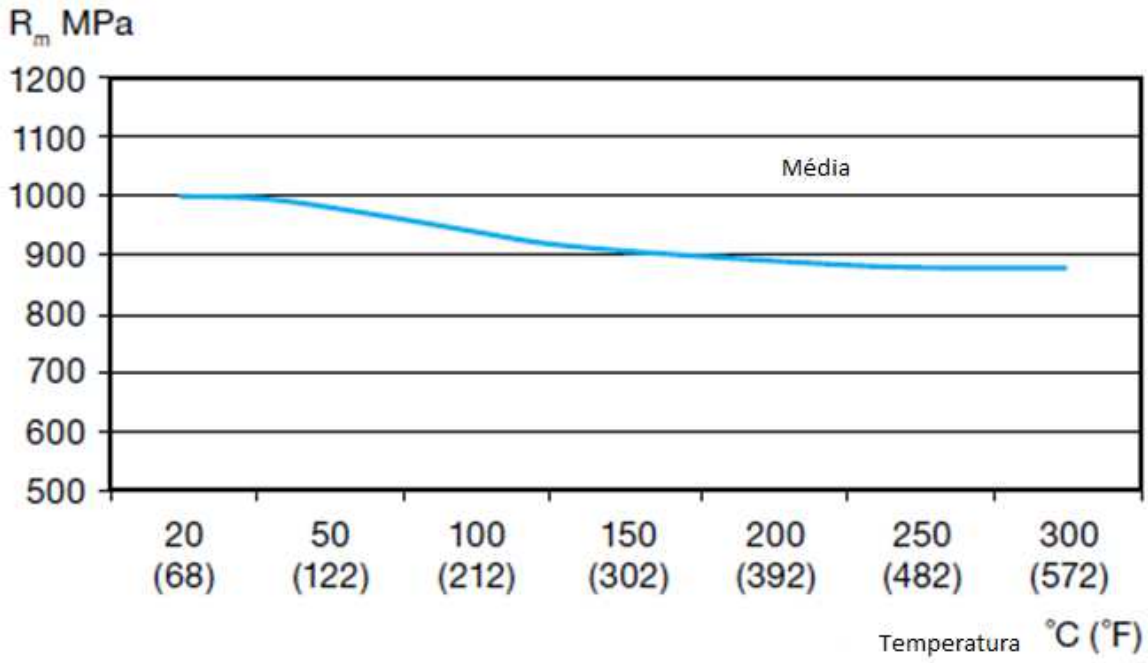



Figura 10: Variação do limite de resistência a tração do UNS S32707 (SAF 2707) em função da temperatura [1].

O hiperduplex UNS S32707 possui uma boa resistência ao impacto, a temperatura de transição dúctil – frágil é abaixo de -50ºC. A figura 12 mostra o gráfico da energia de impacto entre -200ºC e 100ºC. As amostras utilizadas para a obtenção do gráfico da figura 11 foram retiradas na seção longitudinal e transversal de um tubo do material [1,4].

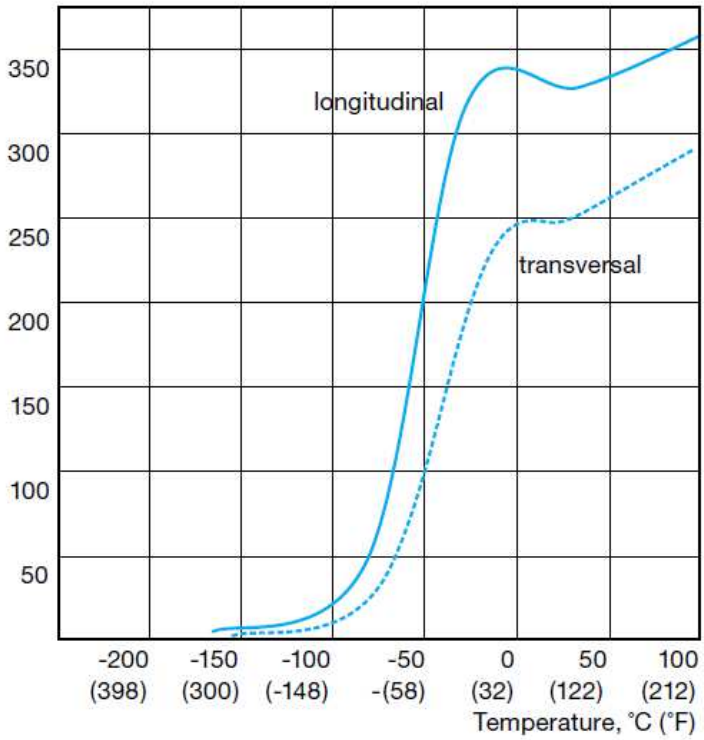



Figura 11: Curva da energia ao impacto do UNS S32707 (SAF2707) em amostras padrão 10x10mm para ensaio Charpy [1,4].

Os aços inoxidáveis hiperduplex tem sido aplicados em refinarias Americanas e Europeias em substituição ao aço carbono e ao aço inoxidável superduplex, devido a sua alta resistência a corrosão em ambientes contendo cloretos, conforme dito anteriormente, comum nos ambientes marinhos das indústrias de óleo e gás e petroquímicas, de acordo com o fabricante [1].

Um dos desafios da utilização do aço inoxidável hiperduplex, bem como os aços da família duplex, é quanto ao procedimento de soldagem, devido a possível precipitação de fases deletérias. Pouca informação é conhecida a respeito do comportamento desse material em relação a soldagem na literatura. Por essa razão o estudo da soldabilidade para esse material é de extrema importância. O hiperduplex SAF 2707 (UNS S32707) é comercializado na forma de tubos e em paralelo ao seu desenvolvimento um novo consumível de soldagem foi desenvolvido, o Sandvik 27.9.5.L, cuja composição química é apresentada na tabela 04, denominado como *filler* [41].

Tabela 04: Composição química do consumível, *filler* 27.9.5.L [41].

| Produto | Designação | C(%) | Mn(%) | Cr(%) | Ni(%) | Mo(%) | N(%) | Outros |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Consumível | 27.9.5.L | 0,01 | 0,8 | 27 | 9 | 4,6 | 0,3 | Co: 1 |

Em uma pesquisa realizada em 2012, foi feita a soldagem pelo procedimento TIG autógeno manual em que a fase sigma não foi encontrada. Por ser um procedimento comum de soldagem nos ambientes industriais, devido a praticidade para a realização em campo e por ter baixo aporte térmico. [41], o TIG autógeno manual foi utilizado para a pesquisa [42]. No trabalho foi feita a quantificação da fase austenita da junta soldada por processamento digital de imagens. Foi encontrada a fração volumétrica da fase austenita igual a 36,38%, com desvio padrão de 6,40%.

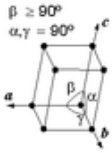
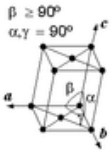
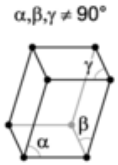
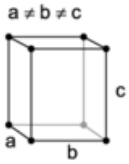
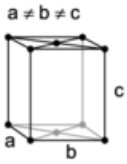
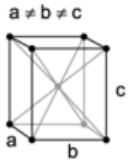
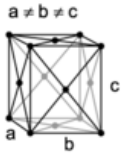
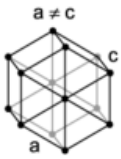
## 1.3 - A difração de raios-x

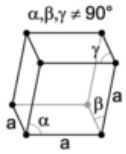
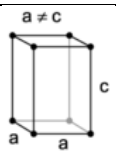
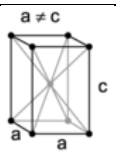
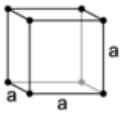
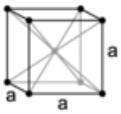
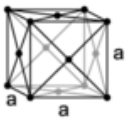
### 1.3.1 – Redes Cristalinas de Bravais

Em 1842 Auguste Bravais, a partir de estudos de Moritz Ludwing Frankenheim publicados em 1842, demonstrou geometricamente 14 configurações básicas (tipos de células unitárias) em um espaço, essas configurações estão demonstradas na tabela 5.

A célula unitária é a unidade mínima de uma rede cristalina e é definida pelos parâmetros: comprimentos de célula (a, b, c) e ângulos (α, β, γ) [49].

Tabela 05: Representação dos 14 reticulados de Bravais [49].

| SISTEMAS CRISTALINOS – REDES DE BRAVAIS | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Monoclínico | Simples | | Centrado | |
| |   | |   | |
| Triclínico |   | | | |
| Ortorrômbico | Simples | Base Centrada | Centrado no Volume | Centrado na face |
| |   |   |   |   |
| Hexagonal |   | | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Romboédrico ou Trigonal |  | | | |
| Tetragonal | Simples | | Centrado no Volume | |
| |  | |  | |
| Cúbico ou Isométrico | Simples | Centrado no Volume | Centrado na Face | |
| |  |  |  | |

Para o estudo dos sistemas cristalinos, são realizadas as chamadas operações de simetria, que são operações realizadas sobre os átomos que ocupam uma posição em uma rede cristalina, e estão descritas na tabela 06 [49,50].

Tabela 06: Operações de simetria sobre os átomos que ocupam uma posição em uma rede cristalina.

| Operação de Simetria | Descrição |
|---|---|
| Mirror (espelhamento) | Rebate o átomo para uma posição imediatamente frontal. Esta operação é indicada pela letra “m”. |
| Rotação | Operação que faz a rotação dos átomos em posições atômicas com um ângulo determinado, associado ao grau de simetria, presente na rede cristalina. Os tipos de rotação são definidos de acordo com o número de vezes que um determinado eixo de simetria sofre a rotação para recuperar sua posição original. |
| Inversão | O átomo troca de posição em relação a um centro de inversão, assumindo uma posição |

| | |
|---|---|
| | diametralmente oposta. |
| Roto-Inversão | É a operação composta de rotação seguida de inversão de posição atômica. |

Os cristais apresentam uma estrutura tridimensional pela qual passam diversos planos caracterizados por índices, chamados de Miller e representados pelas letras h, k e l. As direções cristalinas são indicadas por três números entre colchetes. Os planos cristalinos são indicados por três números entre parênteses, associados aos três eixos básicos da célula unitária [49].

1.3.2 – Willian Henry Bragg: A lei de Bragg

Em 1913, Willian Henry Bragg apresentou uma teoria para os feixes de raios-x difratados por um cristal. Bragg supôs que as ondas incidentes são refletidas e que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem uma interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por um distância interplanar d, e a representação é apresentada na figura 12. Ou seja, Bragg relacionou o comprimento de onda, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente. Em um material cristalino, o fenômeno da difração de raios-x, ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem essa teoria, chamada “lei de Bragg”. Essa foi a primeira tentativa de se entender a difração de raios-x por um cristal e é utilizada até os dias de hoje [43].

Considerando planos paralelos da rede, separados pela distância d, a distância dos raios refletidos por planos adjacentes é apresentada na equação 07, onde a diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é 2d senθ e θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos, onde ocorre a difração, chamado de ângulo de Bragg. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ) e satisfaz a lei de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad (07)$$

$$d = \frac{1}{|H_{hkl}|} \qquad (08)$$

Consequentemente a lei de Bragg é uma relação direta da periodicidade da rede cristalina.

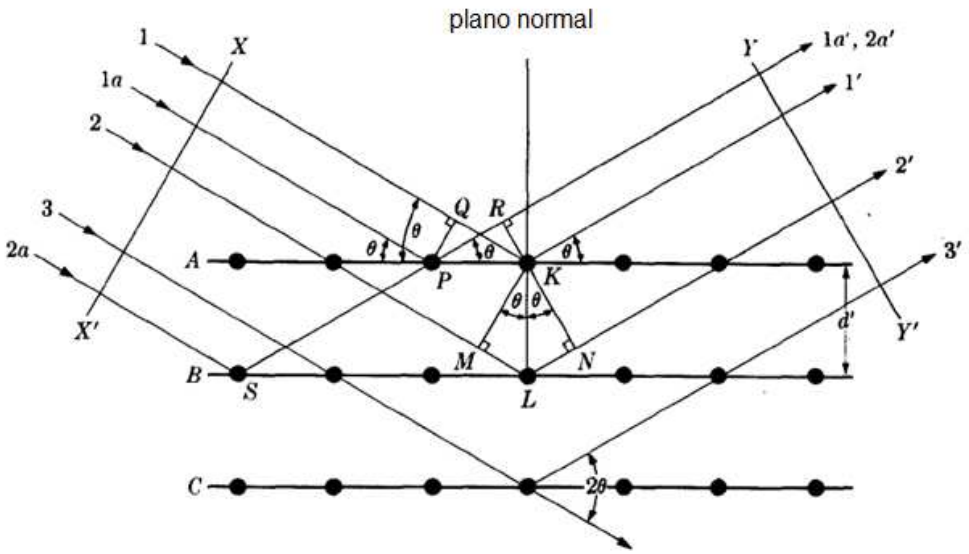



Figura 12: Difração de raios-x por um cristal. Demonstração da difração por planos paralelos de átomos separados por uma distância d [43].

A intensidade do feixe difratado é variável em função do ângulo 2θ e é normalmente expressa através de picos que se destacam da linha de base, registrados em um gráfico de intensidade variando pelo ângulo 2θ ou pela distância interatômica d, constituindo o padrão difratométrico, também chamado de difratograma. A linha de base é o ruído do difratograma, chamado de *background*.

As intensidades obtidas em ângulos de 2θ são representadas através de picos nos difratogramas e correspondem a difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller h k l, ou seja as reflexões h k l.

O padrão difratométrico representa uma coleção de picos, reflexões individuais, cada um com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que caem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. Cada material cristalino apresenta um difratograma característico, o

que permite sua identificação pela comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais disponibilizados pelo ICDD, *International Center for Diffraction Data*.

O ICDD é um banco de dados que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. As informações são continuamente mantidas atualizadas e tem sua sede nos Estados Unidos da América (EUA). Atualmente estão disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos, sendo que as mais importantes, com o objetivo de identificar um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas (relativas a 100%) para vários planos (h k l) que difratam construtivamente os raios-x.

A intensidade integrada (I) da difração de um material policristalino é dependente da densidade de elétrons em uma dado plano cristalino, além de outras variáveis demonstradas na equação 9 [43].

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4}\right)\left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r}\right)\frac{1}{v^2}\left[|F|^2 p\left(\frac{1+cos^2 2\theta_M cos^2 2\theta}{sin^2\theta cos\theta}\right)\right]\left(\frac{e^{-2M}}{2\mu}\right) \qquad (9)$$

Onde:

“$\theta_M$” = o ângulo de espalhamento do monocromador;

“$I_0$” = a intensidade do feixe incidente;

“e” = a carga do elétron;

“$m_e$” = a massa do elétron;

“c” = a velocidade da luz;

“λ” = o comprimento de onda da radiação incidente;

“r” = o raio do círculo do difratômetro;

“A” = a área da seção transversal;

“v” = o volume da célula unitária;

“θ” o ângulo de Bragg.

“p” = multiplicidade;

“(1/2μ)” = fator de absorção;

“F” = fator de estrutura;

$\frac{1+cos^2 2\theta_M}{sin^2\theta cos\theta}$ = o fator de Lorentz- Polarização

### 1.3.3 – Análise Quantitativa

A análise quantitativa pela técnica da difração de raios-x é feita considerando a intensidade da fase e sua concentração, porém essa relação não é linear devido ao fator de absorção da amostra.

A relação entre a intensidade e a concentração é dada a partir da equação da intensidade (equação 9) [51].

### 1.3.4 - Determinação de parâmetros de célula unitária

Como o padrão de difração de um material cristalino é em função de sua estrutura cristalina, os parâmetros de rede podem ser determinados, caso já sejam conhecidas as informações do sistema cristalino do material, como o grupo espacial, os índices de Miller e as distâncias dos picos difratados. Essa determinação pode ser feita com métodos manuais, para cristais de alta simetria, ou pode ser feito também de forma computadorizada, que é um método mais rápido, independentemente da sua complexidade.

## 1.4 – O Método de Rietveld – O refinamento de Rietveld

Nos últimos anos da década de 1960 Hugo M. Rietveld desenvolveu com os recursos computacionais de sua época um programa para a análise da difração de raios-nêutrons para o refinamento de estruturas cristalinas. Posteriormente o método foi utilizado para a análise da difração de raios-x. O método, que leva o seu nome, utiliza o perfil dos picos do difratograma. Rietveld publicou dois artigos, em 1967 e em 1969, tornando público o seu método. Desde 1969 o método de Rietveld tem sido utilizado na caracterização estrutural de materiais cristalinos [54,55].

Atualmente o método de Rietveld é amplamente reconhecido como um excelente método para a análise estrutural de materiais cristalinos. Existem estudos de diversos tipos de estruturas de materiais que utilizam o método, que foi primeiramente utilizado para a difração de nêutrons, e posteriormente adaptado por pesquisadores para a difração de raios-x com excelentes resultados publicados [66,76]. Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados da difração de raios-x [56].

O método de Rietveld é uma técnica de refinamento que tem a capacidade de determinar com maior precisão os parâmetros estruturais da amostra a partir da construção de um modelo teórico que se ajusta ao padrão de difração experimental, mediante o método dos mínimos quadrados. Esse refinamento é feito com o objetivo de conseguir um melhor ajuste entre ambos os padrões de difração.

O padrão de difração ajustado se baseia no modelo teórico que incluem aspectos estruturais tais como: estrutura cristalina, grupo espacial, posição dos átomos na célula unitária, fatores térmicos, etc. Nesse mesmo modelo teórico inclui-se também fatores microestruturais que contemplam a concentração de fases presentes, tamanho de cristal e microdeformações. Também são atribuídos os fatores instrumentais na análise, como o efeito da ótica do equipamento de difração de raios-x sobre a medição, a largura a meia altura do pico de difração causado pelo instrumento, a largura das fendas (chamadas slits) utilizadas na medição, o tamanho da amostra, a penetração dos raios-x na amostra, entre outros. Um dos efeitos do fator instrumental no refinamento pode ser o alargamento dos picos de difração [57].

A sequência dos parâmetros que serão refinados é também um fator importante a ser considerado no refinamento [58,59].

O método pode ser aplicado para: refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial. Pode- se também obter informações sobre a estrutura cristalina do material como: parâmetros de rede, parâmetros térmicos, determinação de textura, determinação de tensões residuais. No Método Rietveld são detectados possíveis erros instrumentais do difratômetro [56].

No método de Rietveld, os parâmetros já conhecidos da estrutura cristalina são ajustados para a reprodução dos resultados obtidos pela difração de raios-x da amostra. O objetivo do método é produzir o refinamento, que é um ajuste dos parâmetros da estrutura cristalina a partir dos dados obtidos na difração dos raios-x. O resultado do ajuste é obtido pela minimização da soma dos quadrados da diferença entre as intensidades calculada e observada para cada pico de difração, tendo por consequência o melhor ajuste do padrão de difração teórico e experimental. O método dos mínimos quadrados diminui as diferenças entre os difratogramas [56].

Nos últimos anos o método de Rietveld tem sido amplamente utilizado como uma ferramenta para a análise quantitativa de fases.

O valor da intensidade (y) é uma função completa que inclui todos os parâmetros que dão origem ao padrão de difração. O refinamento consiste em encontrar os valores ideais de todos esses parâmetros de maneira que, a intensidade adote um valor mínimo possível. A intensidade de um pico de difração de raios-x pode ser calculada pela equação 10 [56,60].

A intensidade dos picos de difração de uma fase é proporcional ao teor em massa desta fase na amostra, essa proporcionalidade é linear. Existem fatores como: sobreposição de picos, orientação preferencial, impurezas, variação no tamanho de cristalitos, diferença do coeficiente de absorção de raios-x entre as fases, entre outros que aumentam a dificuldade de se obter os resultados.

Pela equação 10, da intensidade, observa-se que os parâmetros fundamentais do refinamento de Rietveld são relacionadas com a estrutura cristalina, tendo como observações as intensidades individuais de cada passo ($y_i$). As intensidades “$y_i$” são corrigidas pelo background (que é o ruído do resultado), a contribuição do background é removida da intensidade de cada ponto medido. A largura e meia altura dos picos também é refinada e os picos têm seu perfil ajustado durante o refinamento [56].

$$y_i = \sum_p S_p \sum_K p_K L_K |F_K|^2 \, G(\Delta\theta_{iK}) P_K + y_{ib} \quad (10)$$

Onde:

$y_i$= Intensidade calculada para cada passo angular;

S = Fator de Escala;

p = Fator de multiplicidade (possíveis fases presentes);

L = Fator de Lorentz e polarização;

$F_K$ = Fator de estrutura;

$G(\Delta\theta_{iK})$= Função do perfil do pico;

P = Fator de orientação preferencial;

$y_{ib}$= Intensidade do background;

A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma ajustado com base na estrutura cristalina se aproxime do difratograma observado. O resultado tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases dos componentes da amostra.

No método o difratograma deve ser obtido em um processo de varredura passo a passo com incremento igual a Δ2Θ.

O modelo de estrutura adotado por Rietveld tem vários parâmetros. Os parâmetros estruturais que compõe a estrutura cristalina são:

- as coordenadas dos átomos na célula unitária (x, y, z);
- a vibração térmica;
- a densidade ocupacional das vibrações atômicas;
- os parâmetros de rede, dimensões (a, b, c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores.

Os parâmetros instrumentais são:

- os parâmetros do perfil das reflexões: (largura das reflexões, assimetria e forma);
- os parâmetros globais que englobam o comprimento de onda (α1 e α2) e o zero da escala 2θ;
- parâmetros da intensidade (fator de escala, que é responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado);
- o parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, o padrão de difração modelo adequado à fase desejável da pesquisa. Esse refinamento é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre as intensidades observada e calculada, ao quadrado, tenha um valor mínimo.

Existem também outras funções importantes no refinamento, tais como, a função background onde uma função polinomial se ajusta ao background do espectro da amostra, a função de análise quantitativa de fases que indica a concentração de fases existentes, entre outras.

São necessárias todas as possíveis informações sobre a forma e largura dos picos, os possíveis erros das suas posições e um modelo de parâmetros iniciais da estrutura cristalina do material da amostra [58,59].

Um fator muito importante também é a sequência de parâmetros a serem refinados, como já mencionado anteriormente. A sequência é dada em uma forma em que se refina primeiramente os parâmetros instrumentais e em seguida os estruturais [62].

### 1.4.1 - O Fator de Escala

Corresponde a correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico ajustado e experimental

### 1.4.2 - Background

E o ruído da amostra, corrigido a partir de dados coletados do próprio difratograma e da interpolação entre os pontos. O conhecimento da linha de base permite definir a existência de fase amorfa na amostra.

### 1.4.3 - Fator de Estrutura

O fator de estrutura indica a capacidade de difração da célula unitária e é composto pelo fator de espalhamento atômico dos átomos da fase e da posição dos átomos na célula unitária. O fator de estrutura usado no refinamento de Rietveld é calculado pela equação 11.

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(h_{u_n} + k_{v_n} + l_{w_n})} \qquad (11)$$

Onde:

$F_k$ = Fator de Estrutura

$f_n$ = Fator de espalhamento para o átomo n

h, k, l = Índices de Miller que produzem a difração;

$h_{u_n} + k_{v_n} + l_{w_n}$= Coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária;

1.4.4 - Orientação Preferencial

A orientação preferencial é a tendência dos cristalitos em apresentarem um ou mais planos orientados em uma determinada direção ao invés de assumirem uma distribuição aleatória. As intensidades difratadas serão mais ou menos intensas em função da orientação preferencial.

1.4.5 – Critérios de ajuste para o refinamento

Os critérios de ajuste estabelecidos para o refinamento indicam o progresso do refinamento e ajudam a definir se o modelo final está correto. Vários parâmetros devem ser refinados em cada etapa, para que o refinamento possa ser julgado satisfatório.

Os critérios de ajuste mais utilizados são $R_{wp}$ (R-weighted pattern), erro residual do padrão de difração, calculado pela equação 12, o $R_{exp}$ (equação 19), o $R_{Bragg}$ (equação 14) e o GOF, (goodness of fitting).

O $R_{wp}$, também chamado de “R ponderado” é o índice em que se verifica se o refinamento está convergindo. Quanto menor o $R_{wp}$ melhor estará o refinamento.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i(y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i(y_{i(obs)})^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (12)$$

Onde:

$y_{i(obs)}$ é a intensidade observada na posição i;

$y_{i(calc)}$ é a intensidade calculada na posição i;

$w_i$ é o fator de ponderação.

Valores da ordem de 2 a 10% são considerados bons resultados para o $R_{wp}$, sendo comuns resultados entre 10 e 20% [61,63].

O valor de $R_{exp}$, é o resíduo teórico mínimo, medido pela equação 13, o $R_{exp}$ é o valor estatisticamente esperado para o $R_{wp}$.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i\, y_{i(obs)}^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (13)$$

Onde:

$w$ é o número de dados observados;

$P$ é o número de parâmetros a refinar;

$w_i$ é o fator de ponderação

$y_{i(obs)}$ é a intensidade observada da posição i.

O resíduo do fator de Bragg ou comumente chamado de “R de Bragg” ($R_B$) indica a qualidade do refinamento em relação aos dados cristalográficos da célula unitária, precisão do grupo espacial (que representa a distribuição de átomos da célula unitária, parâmetros de rede, posições dos átomos na base assimétrica e número de ocupação dos átomos nas suas posições. A equação 14 dimensiona o valor do $R_{BRAGG}$.

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \qquad (14)$$

### 1.4.6 – GOF, Godness of Fit

Também conhecido como “CHI-quadrado” é o quadrado da divisão entre Rwp e Rexp é o índice de ajuste para avaliar a qualidade do ajuste, e quanto menor seu valor melhor é a qualidade do refinamento, sendo que em um refinamento

perfeito o valor deveria ser igual a 1. O valor considerado ideal para o GOF é entre 1 e 1.7. Na prática valores em torno de 5,0 caracterizam valores otimizados [61,64].

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \qquad (15)$$

Existem softwares já desenvolvidos para a aplicação do método de Rietveld como DBWS, FullProf, Rietman, Topas e sua versão acadêmica entre outros.

Para a análise quantitativa de Rietveld utiliza- se fichas cristalográficas com informações sobre os materiais. Para obter informações cristalográficas completas sobre as fases presentes na amostra são utilizados bancos de dados que possuem essas informações cadastradas como por exemplo o crystallografic information files (.CIF), banco de dados ICSD.

# 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1 – O Hiperduplex

O material utilizado para a realização da soldagem foi o aço inoxidável hiperduplex, identificado pela Unifed Numbering Systen por UNS S32707, fabricado e comercializado pela Sandvik sob o nome SAF 2707 HD [18]. A Tabela 07 apresenta a composição química esperada para o material e a composição do lote utilizado neste estudo, dados da ficha do material e do certificado de rastreabilidade do lote, respectivamente. A matéria prima foi fornecida na forma de tubos sem costura, no estado recozido, com diâmetro externo de 19,05 mm (3/4”) e espessura de 2,24 mm.

Tabela 07 – Composição química do aço inoxidável hiperduplex UNS S32707, percentagens em peso (%)[18].

| Elemento | Composição Química (% em peso) | |
|---|---|---|
| | Padrão | Lote do projeto |
| C | max. 0,030 | 0,019 |
| Si | max. 0,5 | 0,22 |
| Mn | max.1,5 | 0,92 |
| P | max. 0,035 | 0,013 |
| S | max. 0,010 | 0,001 |
| Cr | 27 | 26,68 |
| Ni | 6,5 | 6,37 |
| Mo | 4,8 | 4,77 |
| N | 0,4 | 0,38 |
| Co | 1,0 | 0,96 |

Segundo o fabricante, o material deve apresentar uma microestrutura bifásica, formada por ferrita e austenita, com limite de escoamento a 0,2 de 700 MPa, limite de resistência entre 920 e 1100 MPa, alongamento mínimo de 25% (medido em 50,8mm) e dureza de 34HRC [18].

## 2.2 – O processo de soldagem

A amostra da junta soldada do hiperduplex foi cedida pelo Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Foi realizado o processo de soldagem TIG autógeno, de forma manual. A solda foi realizada no sentido longitudinal do tubo. Para preparação da junta a ser soldada, uma amostra medindo 60 mm, foi retirada do tubo, através do seccionamento em cortadeira metalográfica. Posteriormente, a amostra foi cortada no sentido longitudinal, operação realizada com corte a fio.

A operação de soldagem foi realizada utilizando-se a máquina Eutectic, modelo Mig Pulse 4200 e com arco pulsado. Os parâmetros utilizados na soldagem são apresentados na Tabela 08. Dados do aporte térmico do processo e das correntes de pico não foram disponibilizados [42].

Tabela 08 – Parâmetros de soldagem

| | |
|---|---|
| Gás de proteção | Ar + 2,5 N |
| Vazão do gás | 7 L/min |
| Amperagem | 40 A |
| Eletrodo | PH2 (2% Cu), Ø1,3 mm |
| Bocal | Ø5,0 mm |
| Tensão | 10,3 Volts |

## 2.3 – O superduplex

Para caracterização da fase sigma e posterior análise das juntas soldadas, foram utilizadas amostras de aço superduplex UNS S32750 contendo a fase sigma precipitada por através de tratamentos térmicos a 800ºC, 850ºC, 900ºC, 950ºC e 1000ºC. O tratamento térmico consistiu na manutenção das amostras sob as respectivas temperaturas por 30 minutos e no resfriamento das mesmas em água. Uma amostra foi analisada como recebida [7].

A composição química esperada do material e a do lote da pesquisa está apresentado na tabela 09 [7,10].

As amostras foram cedidas pelo IFRJ, Instituto Federal do Rio de Janeiro [7].

Tabela 09: Composição química do superduplex UNS S32750, percentagens em peso (%) [10]

| Elemento | Composição Química (% em peso) | |
|---|---|---|
| | Padrão | Lote do projeto |
| C | 0,03% | 0,016% |
| Si | 0,8% máx | 0,27% |
| Mn | 1,2% | 0,83% |
| P | 0,035% máx | 0,020 |
| S | 0,02% | 0,0005% |
| Cr | 24%-26% | 24,85% |
| Ni | 6%-8% | 6,90% |
| Mo | 3%-5% | 3,89% |
| N | 0,24%-0,32% | 0,284% |
| Cu | 0,5% máx | 0,10% |

## 2.4 – Análise pela difração de raios-x

Análises por difração de raios-x foram realizadas na junta soldada utilizando um difratômetro Panalytical, modelo X'Pert Pro, do Laboratório de Cristalografia e de Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As medidas foram realizadas utilizando-se a radiação do tubo de cobre, com uma potência de 40 kV e 40 mA, intervalo de varredura com 2θ de 10º a 100º com passo de 0,05$^{o}$ e tempo de contagem de 300s por passo. Para as amostras de superduplex o intervalo de varredura 2θ foi de 20º a 80º, com exceção da amostra tratada à 900ºC em que foi utilizado o intervalo igual ao da junta soldada com 2θ de 10º a 100º.

A preparação das amostras para a difração de raios-x consistiu no lixamento, de cada uma, com as lixas 220, 400, 600, 800, 1000 e 1200, o polimento foi feito com alumina, 1 mícron.

As amostras de superduplex foram analisadas no sentido longitudinal e na direção do processo de laminação, na seção transversal.

## 2.5 – Refinamento dos resultados

Para a semi-quantificação de fases foi utilizado o método de Rietveld [55]. O programa utilizado foi o TOPAS Academic versão 4.1 e foram consideradas como variáveis de ajuste os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito das fases presentes. A informação cristalográfica de cada fase encontra-se nos arquivos CIF (Crystallographic Information File) que o TOPAS lê.

As fichas ICSD utilizadas para o refinamento do resultado e quantificação das fases austenita e ferrita foram ICSD108132 e ICSD625865, respectivamente.

A difração de raios-x das amostras de superduplex foi realizada nas seções longitudinal e transversal, utilizando os mesmos parâmetros da junta soldada do aço hiperduplex para o refinamento, com exceção do intervalo de varredura que foi feito com 2θ de 20º a 80º na seção longitudinal e 30º a 100º. As fichas CIF utilizadas para a quantificação das fases no Topas Academic das fases austenita e ferrita foram as mesmas utilizadas na junta soldada ICSD108132 e ICDSD625865, respectivamente. Para a quantificação da fase sigma foi utilizada a ficha ICSD102474.

## 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 13 apresenta o resultado obtido pelo ajuste quantitativo das fases pelo Método de Rietveld da junta soldada do aço hiperduplex. A linha azul do difratograma representa o resultado experimental, a linha vermelha o ajustado e a linha cinza representa a diferença entre os dois.

O difratograma identificou que a amostra soldada possui uma microestrutura formada pelas fases austenita e ferrita e a quantificação de fases, pelo Método de Rietveld, calculou a presença de 30%, em peso, para a fase austenita e 70%, em peso, para a fase ferrita. As fichas ICSD utilizadas para o refinamento das fases austenita e ferrita foram respectivamente, ICSD108132 e ICSD625865 e tiveram bons ajustes em relação ao difratograma experimental. O ajuste realizado foi considerado de boa qualidade com um valor de GOF (Goodness of Fitting) de 3,803 [61]. O difratograma apresentou picos extras, que podem ser associados a presença de óxidos dos elementos de liga, como níquel e molibdênio [6].

O resultado do difratograma da figura 13 não apresenta indícios da presença da fase sigma, esse resultado complementa os resultados apresentados em uma pesquisa sobre a identificação da fase sigma por processamento digital de imagens, em que as mesmas amostras foram analisadas por microscopia óptica e a fase sigma não foi identificada [42]. Os resultados da análise por difração de raios-x e pela microscopia óptica [42] reforçaram os indícios da não presença da fase sigma pelo método de soldagem proposto, a quantificação de fases de ambos os resultados está representado na Tabela 10.

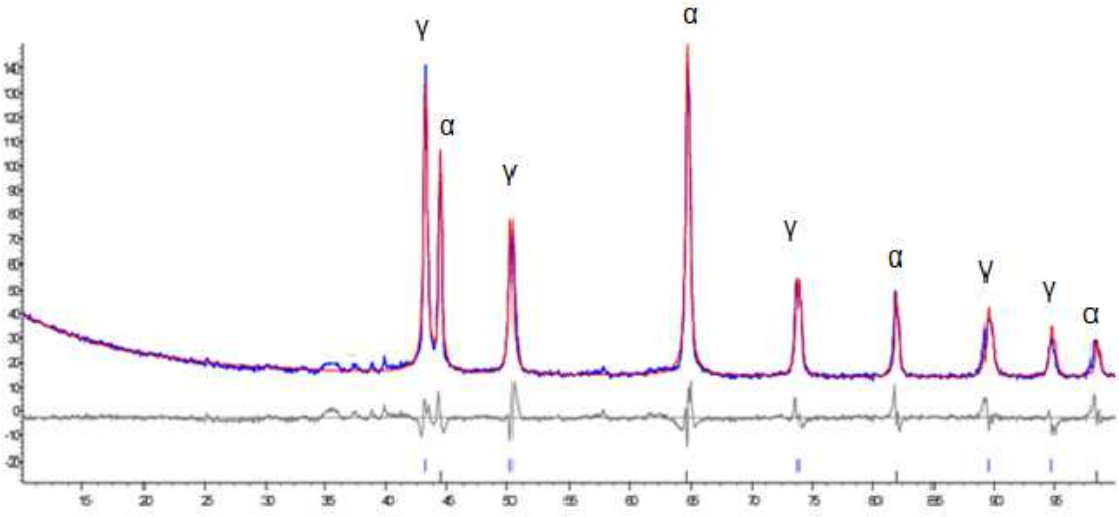



Figura 13: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra soldada do Aço Hiperduplex.

Tabela 10: Comparação da quantificação de fases da junta soldada do aço inoxidável hiperduplex pelos métodos da difração de raios-x com refinamento de Rietveld e Microscopia com processamento digital de imagens [42]

| Técnica Utilizada | Fração volumétrica da fase austenita (%) | Fração Volumétrica da fase ferrita (%) |
|---|---|---|
| Difração de Raios-x | 30% | 70% |
| Análise e Processamento Digital de Imagens (PDI) | 32,41% (valor médio)<br>Desvio padrão = 6,67% | - |

A Figura 14 apresenta o resultado do ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex, no sentido longitudinal, sem tratamento térmico. Na linha cinza abaixo pode ser observada a diferença entre os resultados, experimental e ajustado, com GOF de 3,503. No difratograma os picos das fases austenita e ferrita estão bem definidos com as composições de 39,51% e 60,49% respectivamente. As fichas utilizadas para as fases austenita e ferrita foram as mesmas utilizadas para o refinamento da junta soldada.

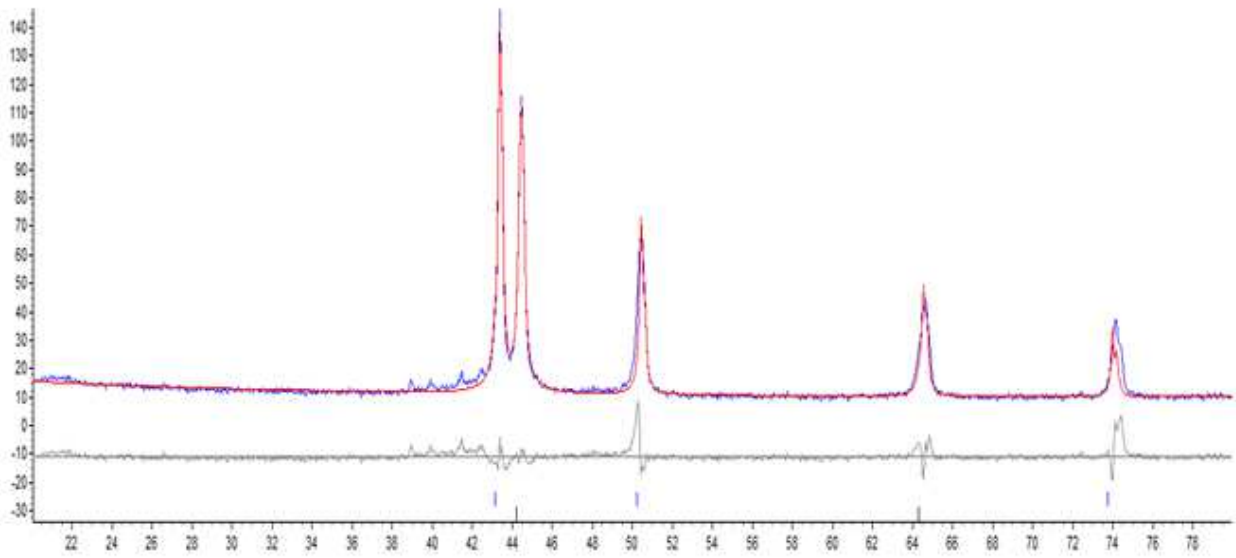



Figura 14: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750 sem tratamento térmico, seção longitudinal, analisada como recebida.

Nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19 estão representados os resultados dos ajustes pelo Método de Rietveld das amostras de superduplex, no sentido longitudinal, com tratamento térmico de 800ºC, 850ºC, 900ºC, 950ºC e 1000ºC respectivamente. Os resultados, experimental e ajustado são representados no difratograma pelas linhas azul e vermelha respectivamente. Nos difratogramas os picos das fases se apresentam bem definidos. As fichas utilizadas para as fases austenita e ferrita foram as mesmas utilizadas para o refinamento da junta soldada. Para o ajuste dos difratogramas e identificação da fase sigma foi utilizada a ficha ICSD102474.

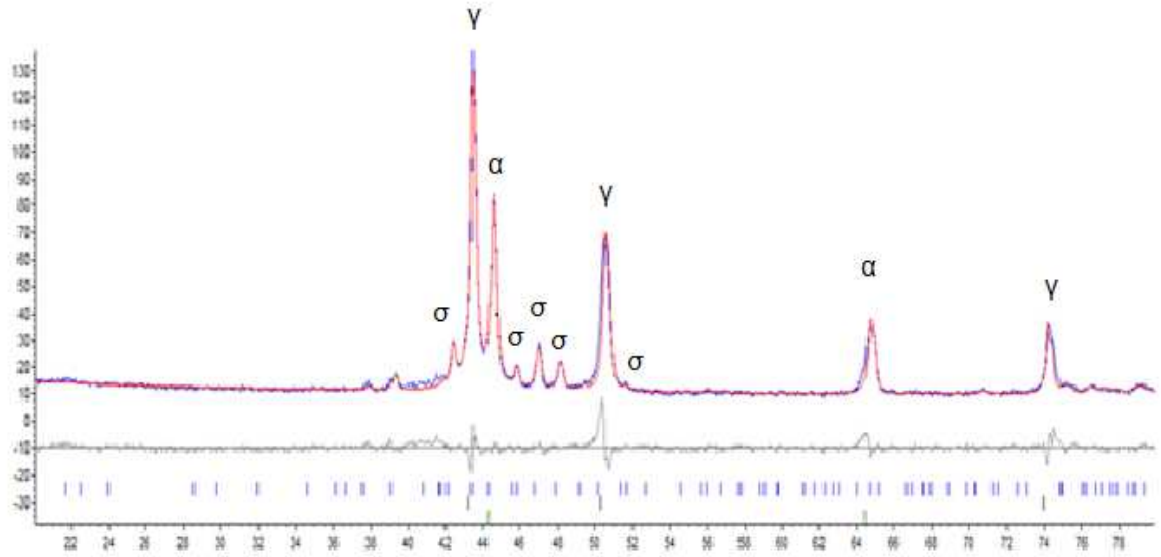



Figura 15: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750, seção longitudinal, com tratamento térmico à 800ºC.

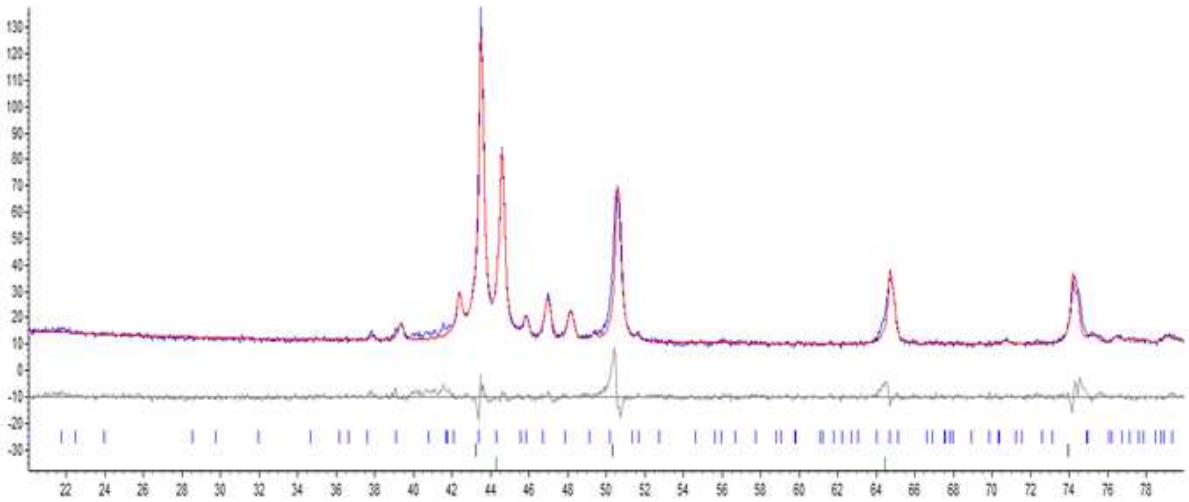


Figura 16: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra de superduplex UNS S 32750, seção longitudinal, com tratamento térmico à 850ºC.

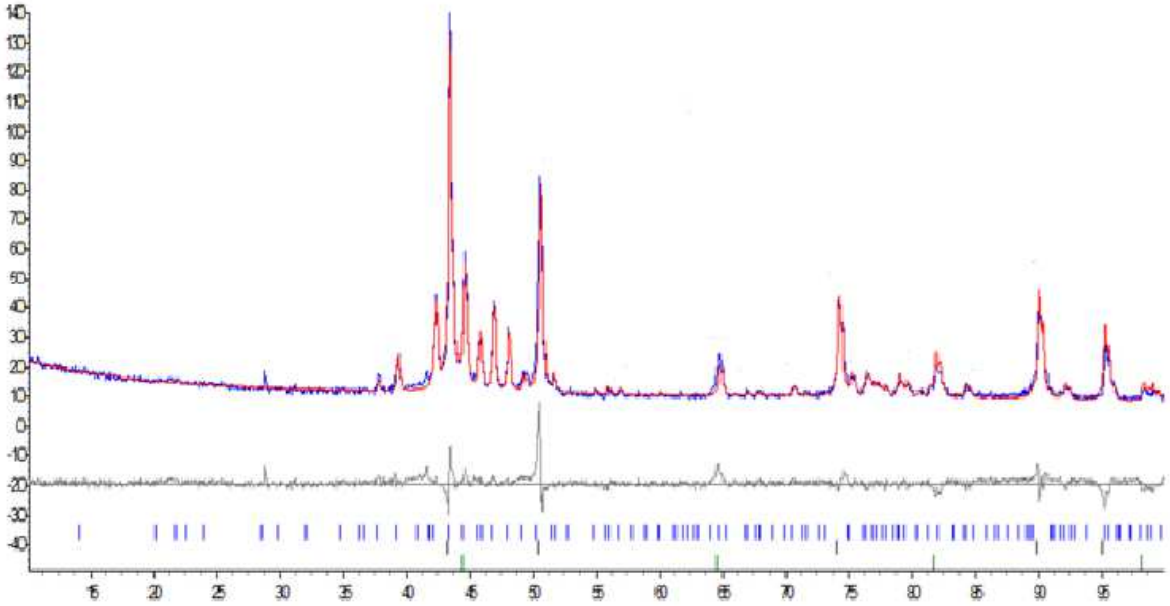


Figura 17: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção longitudinal, com tratamento térmico à 900ºC.

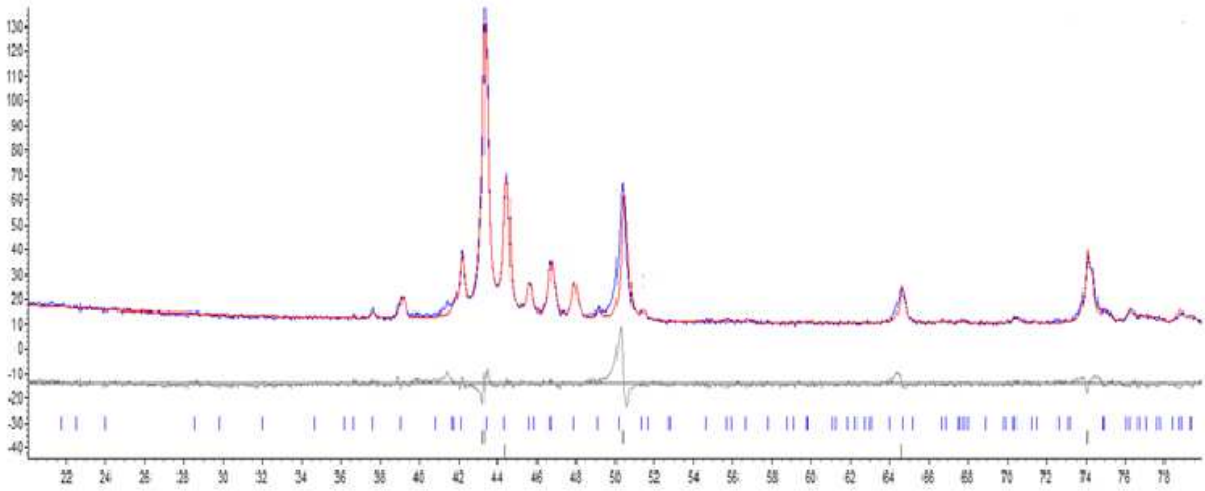


Figura 18: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção longitudinal, com tratamento térmico à 950ºC.

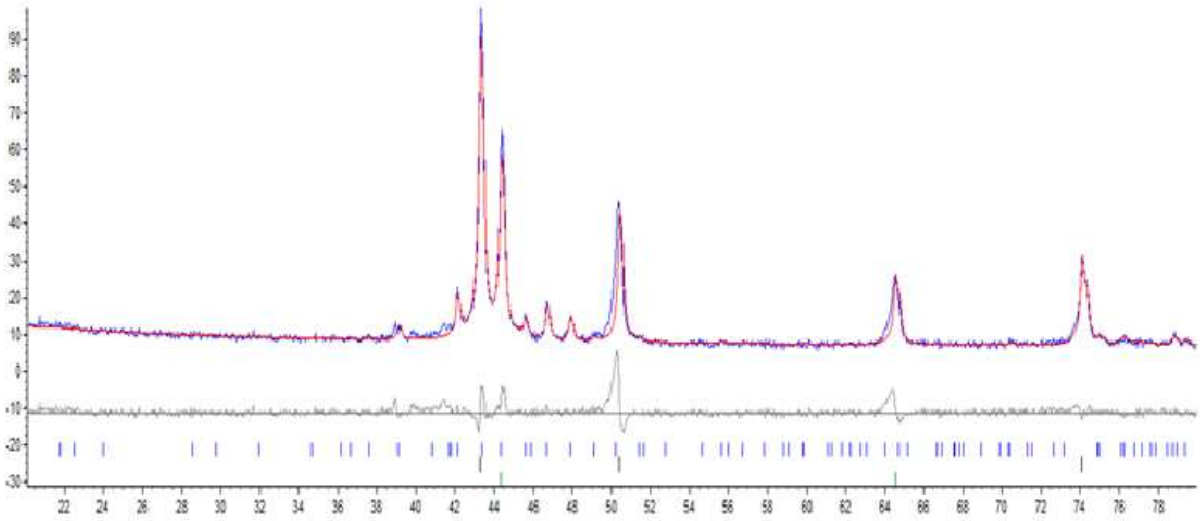


Figura 19: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção longitudinal, com tratamento térmico à 1000ºC.

As figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam os resultados da difração na seção transversal das amostras de superduplex sem tratamento térmico, tratada à 800ºC, 850ºC, 900º, 950º e 1000ºC respectivamente.

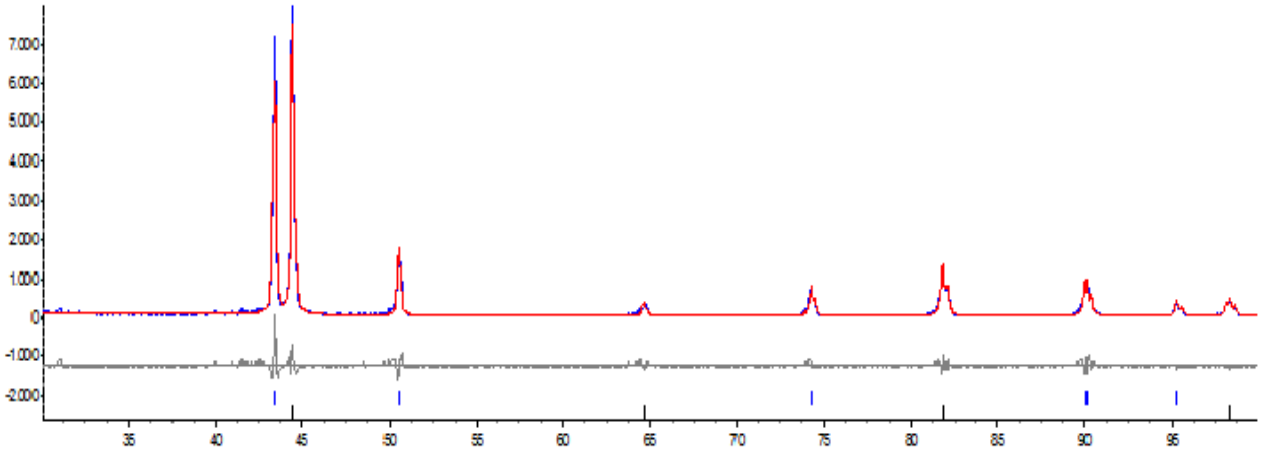


Figura 20: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, sem tratamento térmico.

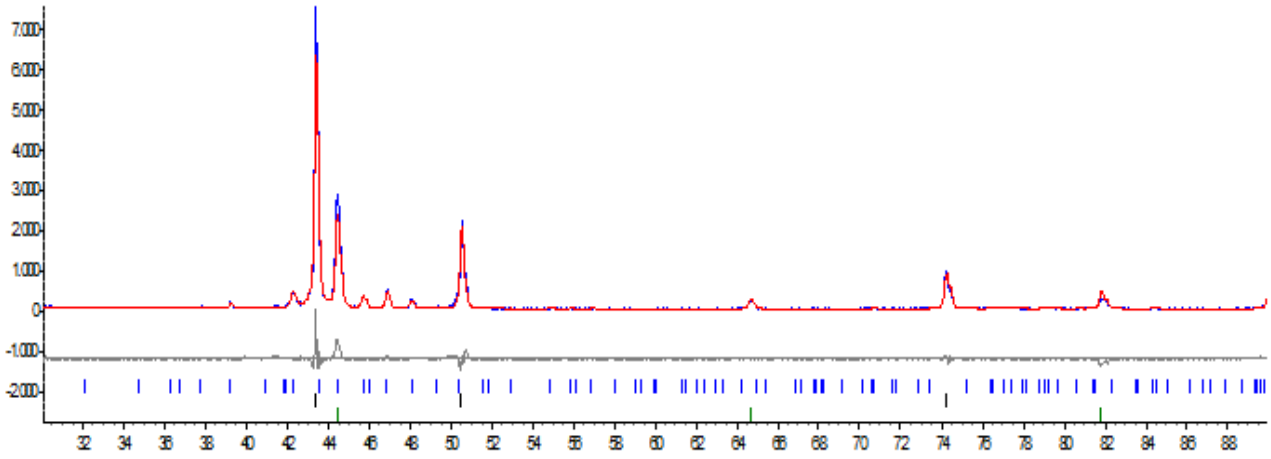



Figura 21: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 800ºC.

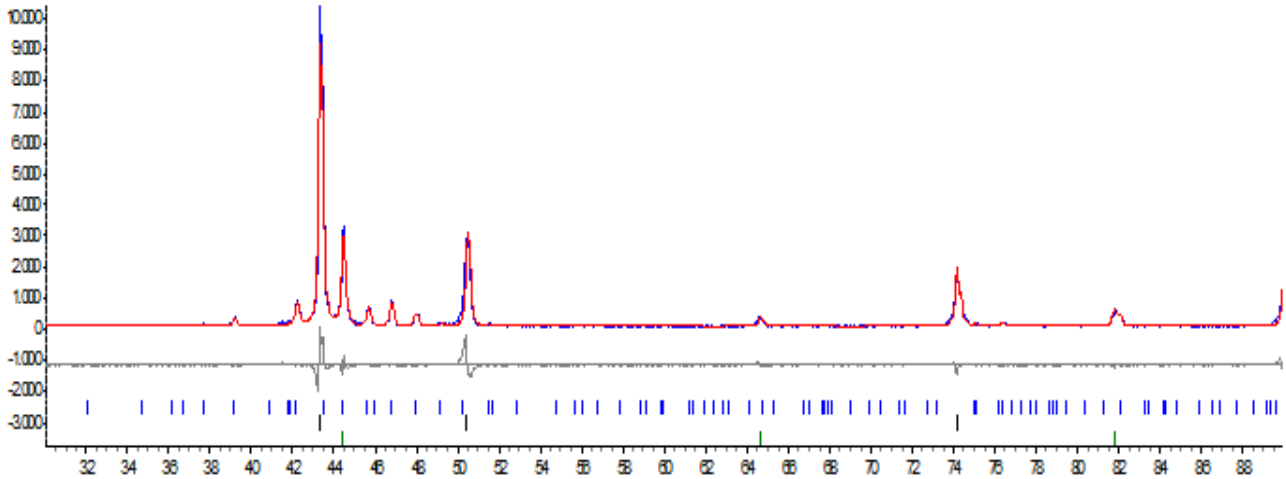



Figura 22: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 850ºC.

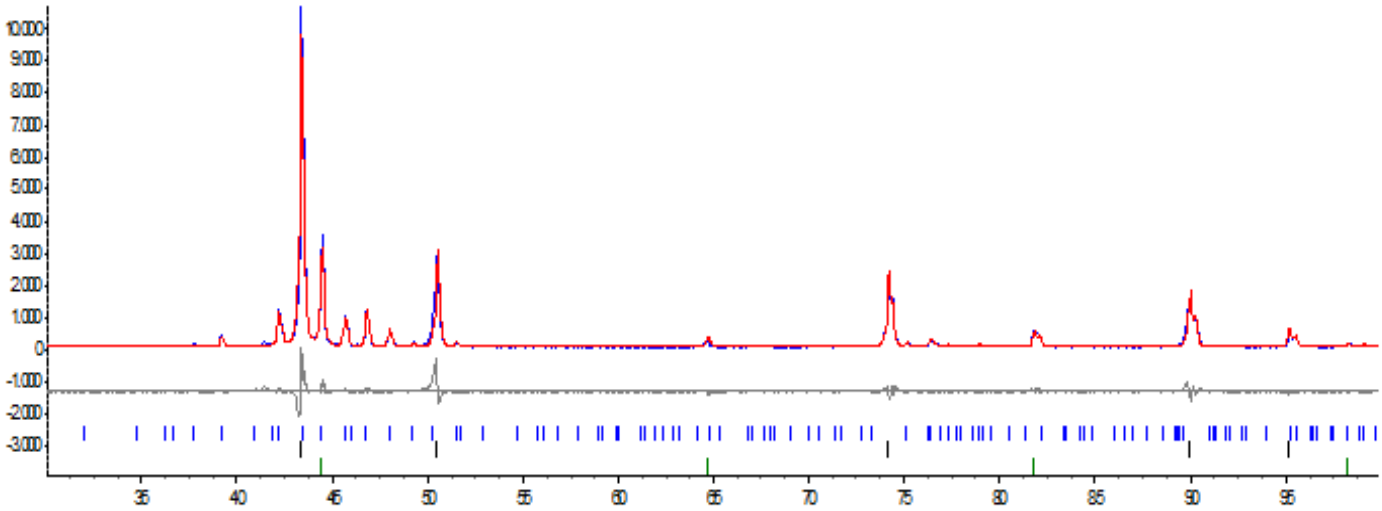



Figura 23: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 900ºC.

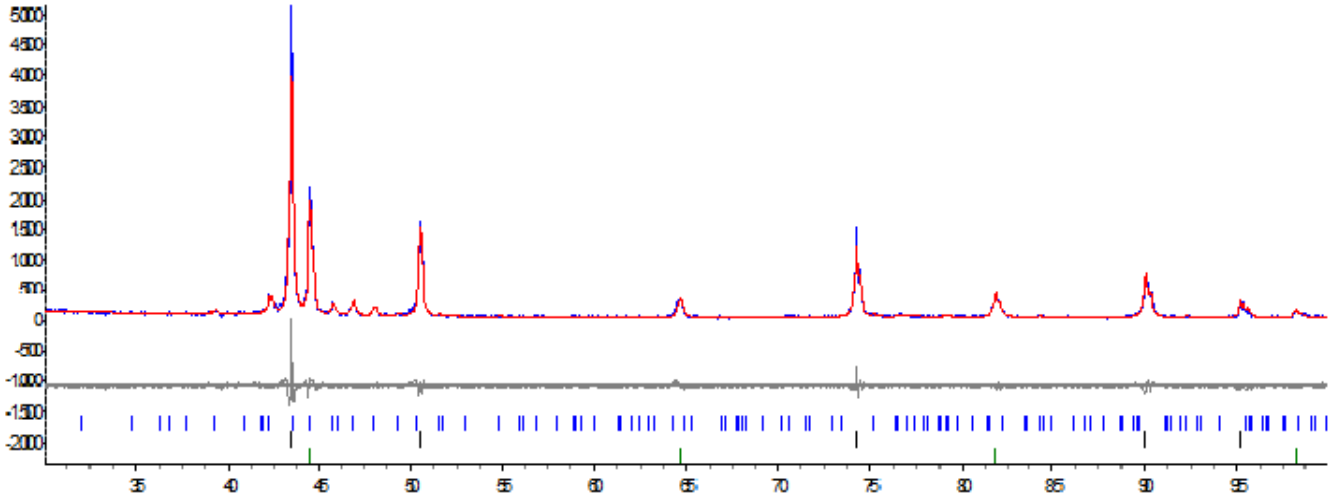



Figura 24: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 950ºC.

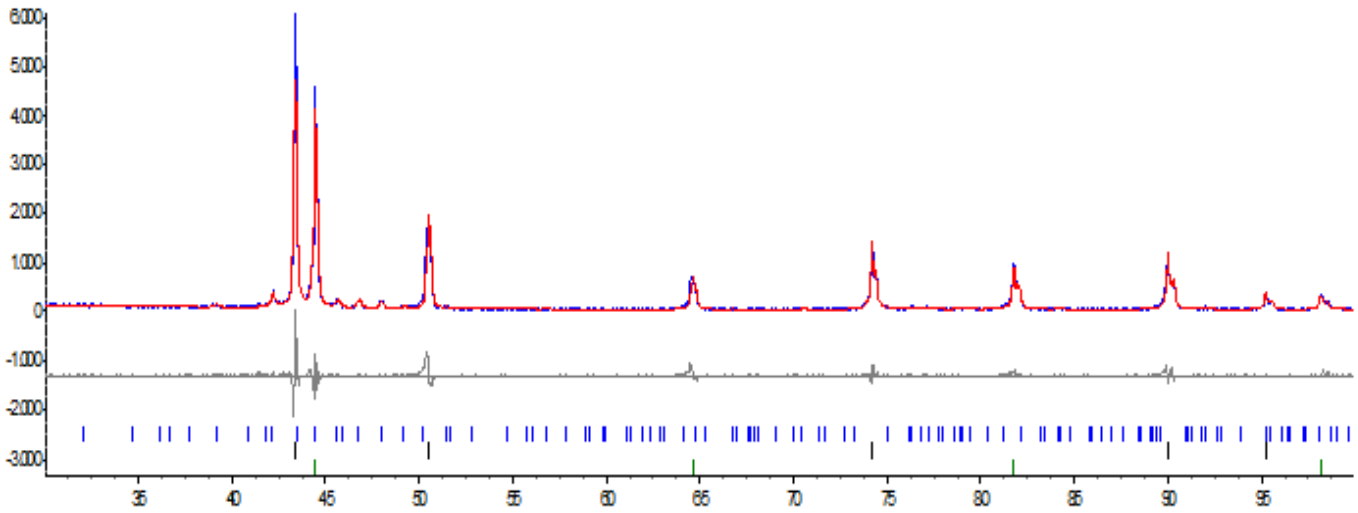



Figura 25: Difratograma com o ajuste pelo Método de Rietveld da amostra superduplex UNS S 32750, seção transversal, tratada à 1000ºC.

No difratograma da amostra soldada do aço hiperduplex, não foi identificado nenhum pico associado a fase sigma, a ausência da fase sigma na junta soldada é também reforçada, pela comparação com os resultados obtidos nos difratogramas das amostras de superduplex tratadas termicamente em que a fase sigma foi identificada. O resultado da quantificação das fases da amostra da junta soldada do aço hiperduplex e das amostras de superduplex está representada na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação da Quantificação das fases da amostra da junta soldada hiperduplex UNS S32707 com as amostras superduplex UNS S32750.

| Amostra | Temperatura do tratamento (ºC) | Proporção da Fase Ferrita (%) | Proporção da Fase Austenita (%) | Proporção da Fase Sigma (%) |
|---|---|---|---|---|
| Junta Soldada do hiperduplex UNS S32707 | - | 70 | 30 | Não Identificada |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | Analisado como recebido | 60 | 40 | Não Identificada |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 800 | 42 | 46 | 12 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 850 | 30 | 57 | 13 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 900 | 10 | 60 | 30 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 950 | 19 | 57 | 24 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 1000 | 33 | 56 | 11 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | Analisado como recebido | 49 | 51 | - |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 800 | 22 | 58 | 20 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 850 | 16 | 62 | 22 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 900 | 13 | 61 | 26 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 950 | 24 | 62 | 14 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 1000 | 34 | 57 | 9 |

A quantificação da fase sigma, apresentou a fase em todas as temperaturas de tratamento térmico, conforme esperado, porém em 900ºC e 950ºC sua concentração foi maior, a concentração da fase sigma aumenta com a temperatura, de 800º a 900ºC e começa a diminuir em 950ºC. A variação da proporção da fase sigma nas amostras pode ser visualizada nas figuras 26 e 27.

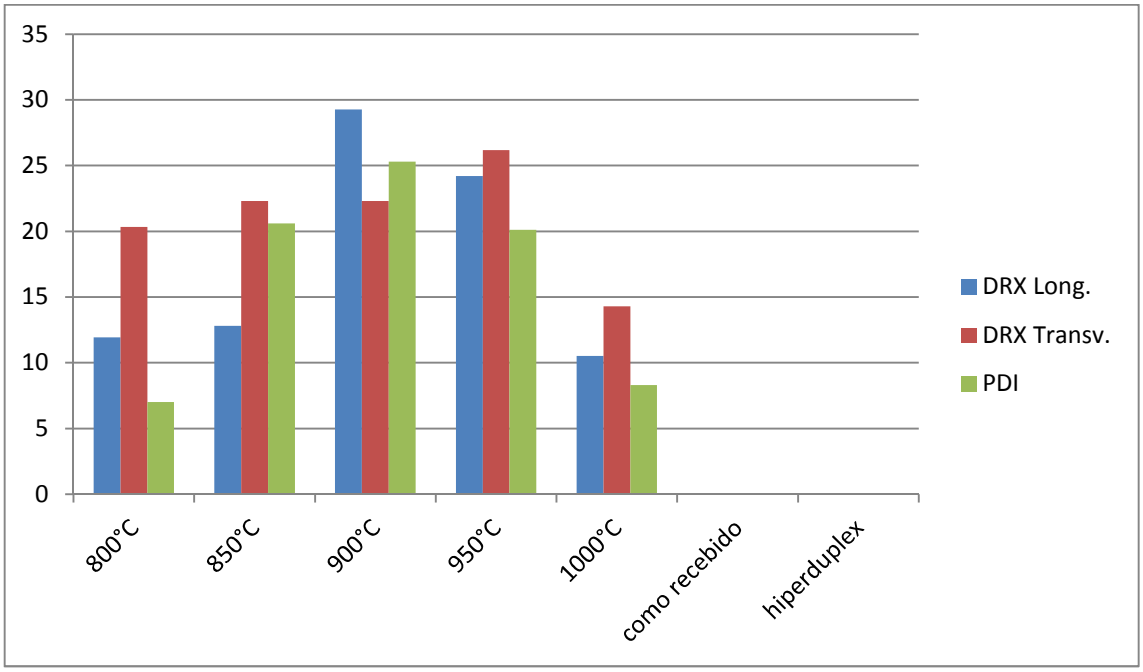



Figura 26: Comparação entre a concentração da fase sigma entre as técnicas de processamento digital de imagens (PDI) e difração de raios-x (DRX).

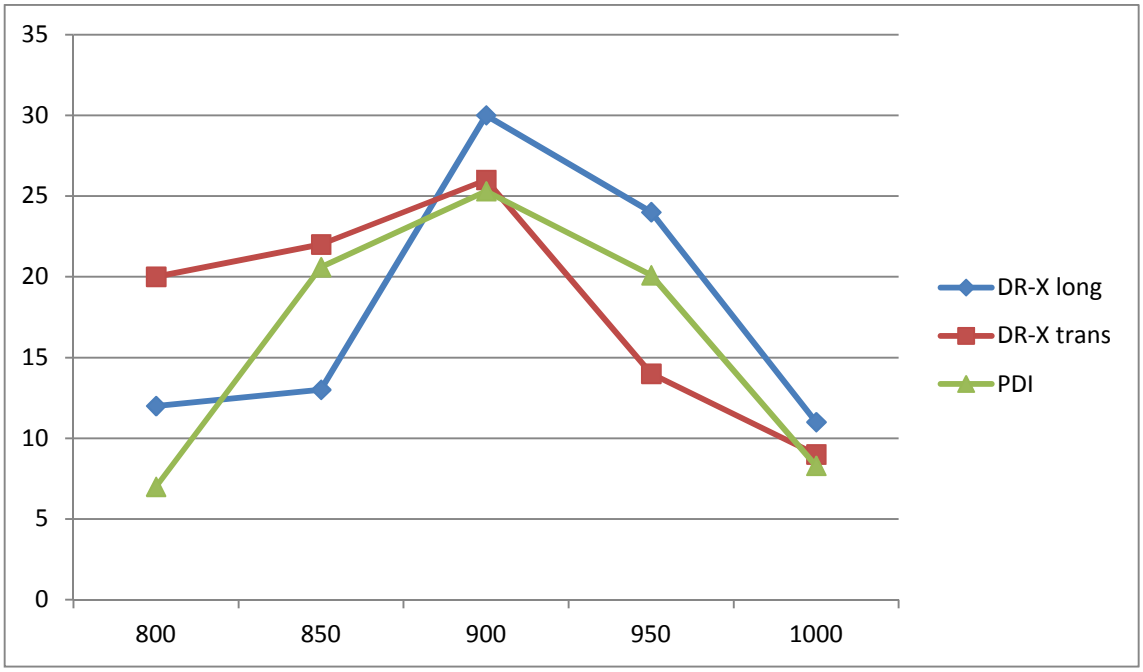



Figura 27: Comparação entre a concentração da fase sigma entre as técnicas de processamento digital de imagens (PDI) e difração de raios-x (DRX).

O ajuste dos refinamentos foi considerado aceitável, os valores do parâmetro GOF dos refinamentos feitos estão descritos na Tabela 12 e sua variação é apresentada na figura 27.

Tabela 12: Parâmetro GOF dos resultados.

| Amostra | GOF |
|---|---|
| Junta soldada do hiperduplex (UNS S32707) | 3,803 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, como recebido. | 3,503 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, tratado à 800ºC. | 2,963 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, tratado à 850ºC. | 3,328 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, tratado à 900ºC. | 3,382 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, tratado à 950ºC. | 3,329 |
| Superduplex (UNS S32750), seção longitudinal, tratado à 1000ºC. | 2,539 |

| | |
|---|---|
| Superduplex (UNS S32750), seção transversal, tratado à 800ºC. | 1,719 |
| Superduplex (UNS S32750), seção transversal, tratado à 850ºC. | 2,284 |
| Superduplex (UNS S32750), seção transversal, tratado à 900ºC. | 2,196 |
| Superduplex (UNS S32750), seção transversal, tratado à 950ºC. | 1,523 |
| Superduplex (UNS S32750), seção transversal, tratado à 1000ºC. | 1,938 |

Comparando os resultados obtidos nos dois sentidos das amostras, longitudinal e transversal, observa-se que o parâmetro *GOF*, é menor nos refinamentos feitos no sentido transversal da amostra, conforme demonstrado na figura 27. Esse resultado pode ser atribuído à orientação preferencial, visto que o sentido transversal é o sentido da laminação do material. Os critérios para o refinamento foram os mesmos, ou seja foram utilizadas as mesmas variáveis para todas as amostras nos dois sentidos medidos. O que demonstra de forma clara que a orientação preferencial está influenciando na qualidade do refinamento e que uma nova estratégia de ajuste deve ser implementada para diminuir o valor do GOF.

Os valores do Rp e Rwp dos resultados estão apresentados na tabela 13.

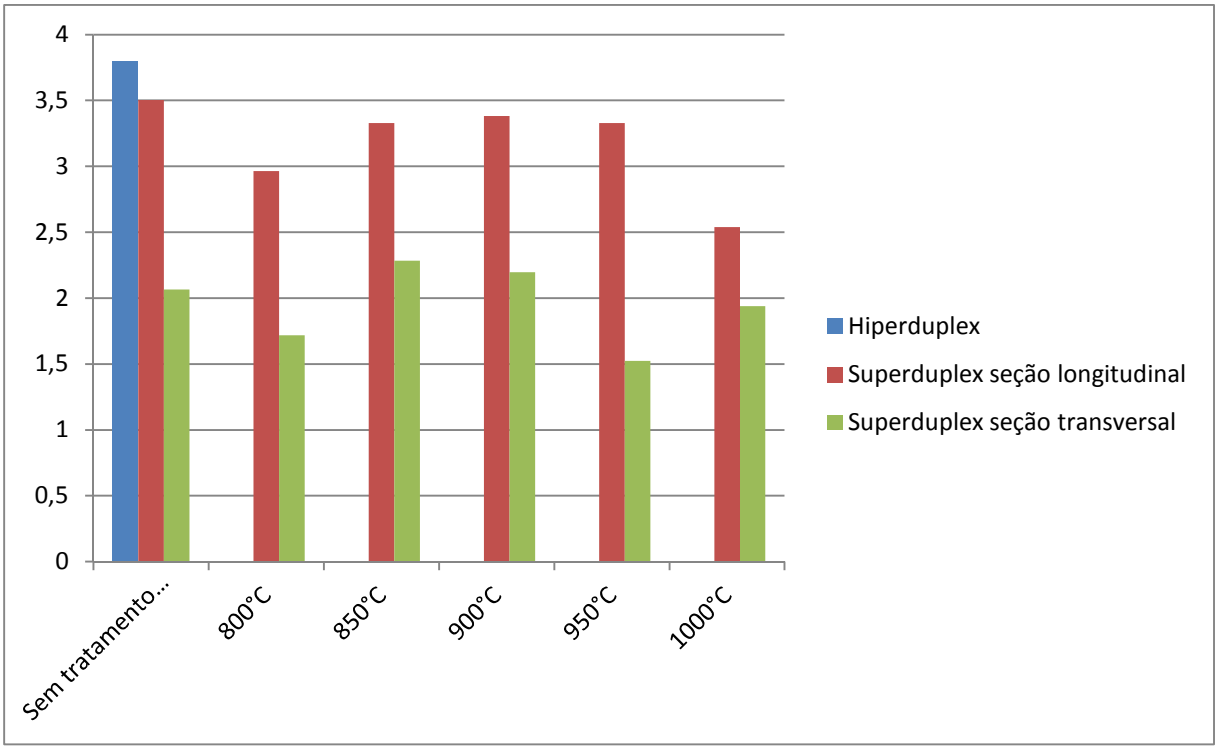



Figura 28: Godness of Fitting do ajuste pelo método de Rietveld

Tabela 13: Rp e Rwp dos resultados

| Amostra | Temperatura do tratamento (ºC) | Rp | Rwp |
|---|---|---|---|
| Junta Soldada do hiperduplex UNS S32707 | - | 10,735 | 15,326 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | Analisado como recebido | 12,506 | 19,087 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 800 | 11,043 | 16,266 |
| Superduplex UNS S32750 – Tratado Termicamente a | 850 | 12,191 | 18,029 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 850ºC. (seção longitudinal) | | | |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 900 | 13,852 | 19,188 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 950 | 11,360 | 17,619 |
| Superduplex UNS S32750 (seção longitudinal) | 1000 | 12,350 | 18,278 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | Analisado como recebido | 12,499 | 16,128 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 800 | 11,129 | 14,323 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 850 | 11,619 | 15,313 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 900 | 10,752 | 14,248 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 950 | 10,520 | 13,392 |
| Superduplex UNS S32750 (seção transversal) | 1000 | 12,181 | 15,631 |

Analisando os resultados da semi-quantificação de fases pelo método da difração de raios-x e em uma comparação com a técnica do processamento digital de imagens, observou-se que não existe um padrão para comparação das técnicas, conforme apresentado nas figuras 29 e 30. Nos gráficos, o eixo da ordenada é referente a proporção da fase sigma pela técnica da difração de raios-x e o eixo da abcissa se trata da proporção da fase sigma pelo método do processamento digital de imagens, para as amostras de superduplex nas seções longitudinal e transversal, respectivamente.

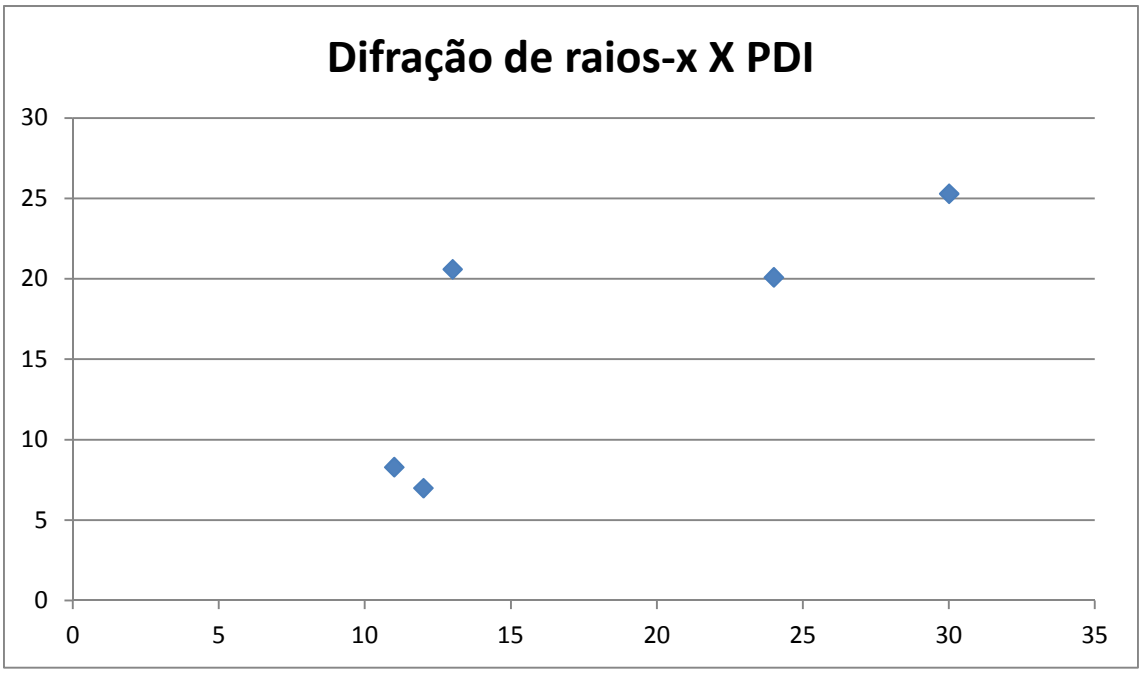



Figura 29: Comparação entre a quantificação da fase sigma DRX X PDI das amostras de superduplex UNS S32750 seção longitudinal.

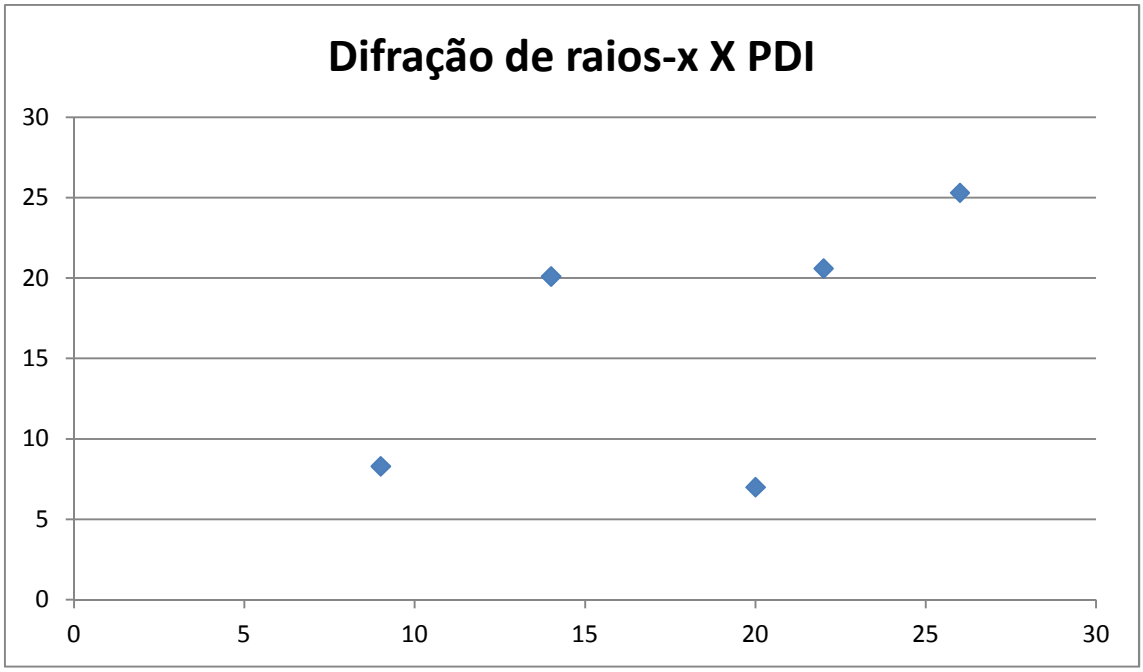



Figura 30: Comparação entre a quantificação da fase sigma DRX X PDI das amostras de superduplex UNS S32750 seção transversal.

## 4 - CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido utilizou o Método de Rietveld, aplicado à difração de raios-x, para identificar a fase sigma em uma amostra de uma junta soldada do hiperduplex. Foi realizada a mesma pesquisa em amostras do aço inoxidável superduplex, nas seções longitudinal e transversal das amostras. As amostras de superduplex sofreram tratamento termico diferentes temperaturas, para proposital precipitação da fase sigma. O aço superduplex foi analisado também na sua forma original, como recebido.

A pesquisa demonstrou claramente que a identificação de fases pela difração de raios-x, para as diferentes amostras, utilizando as fichas cristalográficas (CIF) para identificação das fases com o refinamento no TOPAS Academic teve bons resultados, o que confirma a excelente aplicabilidade do método.

Não foi identificado no difratograma da junta soldada picos que identificassem a fase sigma. Os picos extras, que se apresentaram, e não foram identificados nessa pesquisa, não são associados a fase sigma, conclusão devido a comparação com os difratogramas em que a fase apareceu. Os picos extras podem ser associados a óxidos.

O resultado da análise semi-quantitativa por difração de raios-x apresentou, para a amostra soldada do hiperduplex, uma concentração de fases de 70% para a fase ferrita e 30% da fase austenita. Não foi identificada a presença da fase sigma na junta soldada. O resultado da amostra do aço superduplex, analisada como recebida, também não identificou picos que pudessem ser associados a fase sigma, conforme esperado, as concentrações das fases ferrita e austenita foram 60,49% e 39,51% respectivamente. O refinamento de ambos os resultados foram feitos com a mesma técnica e utilizando as mesmas fichas ICSD. Os resultados das diferentes amostras confirmaram a precisão da técnica, se complementando. O parâmetro *GOF* dos refinamentos das seções transversais das amostras do aço superduplex, apresentou valores menores, conforme apresentado na figura 27. Como a seção transversal é a seção do sentido da laminação do material, conclui-se portanto que o

fator de orientação preferencial influenciou fortemente nos resultados e que deve ser adotada uma nova metodologia para o ajuste para estas amostras.

Os resultados dos difratogramas das amostras tratadas termicamente do superduplex mostram claramente os picos da fase sigma, esse resultado foi complementado pela análise das mesmas amostras feitas em uma pesquisa anterior, utilizando a técnica do processamento digital de imagens. A variação da proporção da fase sigma nas amostras, pode ser visualizada na figura 26 [7].

Os resultados dos difratogramas do superduplex em que foram identificados os picos da fase sigma confirmaram a não presença de picos que pudessem identificar essa mesma fase para a junta soldada.

Os resultados obtidos pela análise semi-quantitativa de fases pelo Método de Rietveld de todas as amostras tiveram valores próximos a quantificação feita em pesquisas anteriores por processamento digital de imagens (PDI) [7,42].

O processo de soldagem utilizado na pesquisa não precipitou a fase sigma, e se mostrou um procedimento satisfatório para aplicação no aço inoxidável hiperduplex de acordo com a análise semi-quantitativa de fases da pesquisa.

# REFERÊNCIAS

[1] GORANSSON K., NYMAN M. L, HOLMQUIST M., GOMES E. AB Sandviken Materials Technology SE – 811 81 Lecture No.S-51-63 ,2006.

[2] MARTINS, M. Caracterização microestrutural mecânica e resistência à corrosão de aço superduplex ASTM A890 / A890M grau 6A. 2006, 260p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.

[3] MERELLO R..; BOTANA, F. J.; BOTELLA, J.; MATRES, M. V.; MARCOS, M. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. Corrosion Science v.45, p. 909-921, 2003.

[4] SOUZA, A.; PEREA, E.; SIGNORELLI, R.; SAF 2707 HD$^{R}$ (UNS S32707) – um aço inoxidável hiperduplex para ambientes severos contendo cloretos. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 9, São Paulo, 2008. Anais … São Paulo: 2008. p. 262-268.

[5] MENEZES, J. W. A.; REIS, F. E. U.; ABREU, H. F. G.; MIRANDA, H. C.; RIBEIRO, J. E. M.; OLIVEIRA, H. R. Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex UNS S31803, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador-BA, 2005.

[6] MAGNABOSCO, R.; Kinetics of Sigma Phase Formation on in a Duplex Stainless Steel. Material Research, v.12 n.3, 321-327, 2009.

[7] NUNES, T. M. A; PIMENTA, A. R.; DINIZ, M.G.; DIAS, D. F.; Quantificação da Fase Sigma em Aço Superduplex Submetidos a Diferentes Tratamentos Térmicos, 12º Encontra Nacional dos Estudantes de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

[8] ZEMPULSKI, P. R. S.; Correlação de Propriedades Eletroquímicas da fase sigma com propriedades mecânicas e metalográficas em aços inoxidáveis duplex SAF2205. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2011.

[9] Practical Guidelines for the fabrication of duplex stainless steels, INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION (IMOA) Revised Edition ©2001. [Acesso em: 31/10/2012]. Disponível em: http://www.wpsamerica.com/library/Duplex%20Stainless%20Steels.pdf

[10] SANDVIK. Generated datasheet of Seamless tube and pipe - SAF 2507. [página da internet].[atualizada em 12/10/2012 acesso em: 31/10/2012]. Disponível em: http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2507/

[11] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T., Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox superduplex ASTM A890 GR 6A, 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo-SP, 2004.

[12] NILSSON, J.-O, Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, v. 8, p. 685-700, 1992.

[13] MATEO, A.; LLANES, L.; AKDUT, N.; STOLARZ, J.; ANGLADA, M., Anisotropy effects on the fatigue behavior of rolled duplex stainless steels. International Journal of Fatigue, v.25 n 6, 481-488, 2003.

[14] MARANGONI J., Investigação da transformação de ferrita em austenita induzida por deformação em aço inoxidável duplex. Projeto de Iniciação Científica – Centro universitário da FEI, São Bernardo do Campo, Brasil, 2012.

[15] SANTOS D. C.; MAGNABOSCO R., Estudo da corrosão seletiva em aço UNS S31803 (SAF2205) em solução 1 mol.$L^{-1}$ HCL., IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, p. 114-119, 2008.

[16] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T., Caracterização microestrutural do aço inoxidável superduplex ASTM A890 GR 6A, 12º CONAF – Congresso de Fundição, São Paulo-SP, 2005.

[17] SANDVIK. Generated datasheet of Seamless tube and pipe – SAF 2205. [página da internet] [atualizada em 14/10/2012; acesso em 31/10/2012]. Disponível em: http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2205/

[18] SANDVIK. Generated datasheet Seamless tube and pipe – SAF 2707 HD. [página da internet]. [Atualizada em 02/08/2012; Acesso em: 31/10/2012]. Disponível em: http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2707-hd/

[19] RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H., Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência a corrosão por picadas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v 21, n1/2, 2009.

[20] KOBAYASHI D. Y.; WOLYNEC, Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. Materials Research, v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.

[21] VITIELLO R. P., Trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio em aços superduplex submetido à proteção catódica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2009.

[22] ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, A 800/A 800M – 01. Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof, ferrous castings; ferroalloys, west Conshohocken. vol.01.02, ASTM, 2001.

[23] BRANDI S. D.; SILVEIRA L. M. Y.; VASCONCELLOS D. L. B., Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável superduplex UNS 32750. Inox Soldagem. Ouro Preto, Brasil, 2010.

[24] CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties, In: Conference duplex stainless steels' 91, Beaune Bourcogne- France 1991. Proceedings. France, p.3-48, 1991.

[25] FONTES T. F., Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+. Dissertação (Mestre em ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2009.

[26] ASM INTERNATIONAL. ASM handbook - metallography and microstructure - vol 9. ASM International, 2004.

[27] GIRALDO, C. P. S., Precipitação de fases intermetálicas na zona termicamente afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, São Paulo, Brasil, 2006.

[28] LONDOÑO, A. J. R.; Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma po Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil,1997.

[29] Nilsson, J.-O.; Karlsson, L.; Andersson, J.-O., Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. Materials Science and Technology, v. 11, n. 3, p. 276-283, 1995.

[30] NILSSON , J.-O.; e LIU, P. Aging at 400ºC-600ºC of submerged arc welds of 22% Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. Materials Science Technology, v. 7, number 9, pp. 853-862, 1991.

[31] LIPPOLD, J. C.; KOTECHI, D.J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos., 2005.

[32] Hall, E. O.; Algie, S. H., The sigma Phase. Metallurgical Reviews, v. 11, , pp. 61-88, 1966.

[33] Maehara, Y.; Ohmori, Y.; Murayama, J.; Fujino, N.; Kunitake, T., Effects of alloying elements on σ phase precipitation in δ–γ duplex phase stainless steels. Metal Science, v. 17, Nº 11, pp. 541-548, 1983.

[34] ATAMERT, S.; KING, J. E.., Sigma formation and its prevention in duplex stainless steels. Journal of Materials Science Letters, v. 12, p. 1144-1147, 1993.

[35]BARBOSA, C. A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. Metalurgia & Materiais, v.32, n. 227, p. 669-673, 1976.

[36] MOREIRA, F. G. M.; Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado. Dissertação (Mestre) – Faculdade de Engenharia do Porto. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Porto, Portugal, 2010.

[37] Cvijovic, G. Radenkovic, Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel, in: F. o. T. a. M. o. Belgrade, U. o. N. Faculty Of Mechanical, Engineering (Eds.), 2006.

[38] CHAI, G.; KIVISAAKK, U.; TOKARUK, J.; EIDHAGEN, J. Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications, Stainless Steel World, p. 27-33, March, Sandviken, Sweden, 2009.

[39] SANDVIK. Generated datasheet of Seamless tube and pipe - SAF 3207 HD.[página da Internet]. [atualizada em: 08/08/2012; acesso em: 12/11/2012].Disponível em: http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-3207-hd/

[40] SANDVIK. Generated datasheet of Welding Wire – Sandvik 27.9.5.L .[página da Internet]. [atualizada em: 17/08/2012; acesso em: 12/11/2012].Disponível em: http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/welding-products/welding-wire/sandvik-2795l/

[41] Stenvall P.; Holmquist M., Weld Properties of SANDVIK SAF 2707 HD®. La Metallurgia Italiana, p. 11-18, 2008.

[42] DIAS, D. F., Caracterização de juntas soldadas por TIG autógeno manual com arco pulsado e arco não pulsado do aço inoxidável hiperduplex SAF 2707 HD. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

[43] Elements of X-Ray Diffraction – B.D. Cullity – 2º Edição – Addison Wrsley, 1978.

[44] SANTIN, O. F. Breve histórico dos cem anos da descoberta dos raios-X: 1985 – 1995. Química Nova. p. 578-580, 1995.

[45] SANTOS, A. O., Difração de raios-X de n-feixes nacaracterização estrutural de monocristaissob a ação de temperatura e campo elétrico externo. Tese de Doutorado(Doutor em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2006.

[46] 300 PADILHA, A.F. In: Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, vol. 1, 2000.

[47] Direct Industry acessado em: 12/11/2012. Disponível em: http://www.directindustry.com/prod/panalytical/high-resolution-x-ray-diffractometers-25274-78324.html

[48] PUC Certificação Digital 0116507/CA – Disponível em: www.maxwell.lambda.puc-rio.br

[49] Ciência e engenharia de materiais uma introdução – Willian D. Callister, Jr. – 7º Edição, 2008.

[50] CONNOLY J. R., Elementary Crystallography for x-ray diffraction, for EPS400-001, 2007.

[51] MIRANDA M. A., Quantificação das fases austenítica e ferrítica no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos. Dissertação, Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2004.

[52] DAKHLAOUI R.; BRAHAM C.; BACZMANSKI A., Mechanical properties of phases in austeno-ferritic duplex stainless steel – Surface stress studied by x-ray diffraction. Materials Science and Engineering A 444. p. 6-17, 2007.

[53] SAEID T.; ABDOLLAH-ZADEH A.; ASSADI, H.; GHAINI F. M., Effect of friction stir welding speed on the microstructure and mechanical properties of a duplex stainless steel. Materials Science and Engineering A 496. P262-268, 2008.

[54] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron power-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst., v. 22, p. 151-152, 1967.

[55] RIETVELD, H. M. A profile refinemenr method for nuclear and magnetic structures. Acta Cryst., v. 2, p. 65-71, 1969.

[56] Young, R. A., Introduction to the Rietveld Method, p. 1 – 38, 1995.

[57] CARVAJAL J. R., Structural analysis from powder diffraction data. The Rietveld Method. Notas de aula baseadas no curso do autor. Ecole Thématique: Cristallographie et Neutrons (1997). Laboratoire Léon Brillouin (CEA/Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex, France. 1997.

[58] CHEARY R. W.; COELHO A., A Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. J. Appl. Cryst., v. 25 p. 109-121, 1992.

[59] CHEARY R. W.; COELHO A. A.; CLINE J. P., Fundamental Parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. Journal of Research Institute of Standards and Technology, v. 109, n. 1, p. 1-25, 2004.

[60] PAIVA-SANTOS C. O., Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades de scarlett-madsen. Instituto de Química UNESP, 2009.

[61] GOBBO L. A., Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, Brasil, 2009.

[62] MC CUSKER L. B., DREELE R. B. V., COX D. E., ÉRD D. L., SCARDIE P., Rietveld Refinement Guidelines. J. Appl. Cryst., v.32, p. 36-50, 1999.

[63] ANTONIASSI J. L., A difração de raios-x com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto Trombetas, PA. Dissertação, Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.

[64] BISH D. L., POST J. E., Quantitatite Mineralogical Analysys using the Rietveld full-pattern fitting method. American Mineralogist, v. 78, p. 932-940, 1993.